

SILACYCLOHEXADIENE
ALS VORSTUFEN FÜR SILABENZOLE

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

RICHARD OTTO WILHELM BAUMGÄRTNER
aus Kiel

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg

SILACYCLOHEXADIENE ALS VORSTUFEN FÜR SILABENZOLE

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

von

RICHARD OTTO WILHELM BAUMGÄRTNER
aus Kiel

Marburg/Lahn 1978

Druck: Mauersberger, Marburg



Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität
Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am:	12. 12. 1978
Tag der mündlichen Prüfung:	20. 12. 1978
Berichterstatter:	Prof. Dr. G. Maier
Mitberichterstatter:	Prof. Dr. M. T. Reetz

Einige Artikel wurde in der Zeit vom April 1870 bis zum
August 1871 in verschiedenen Ausgaben der Walling-Universitäts
Zeitung veröffentlicht.

Das Buch enthält die vollständigen Abhandlungen des Fachlehrers
Chemie, der während des Jahres 1870-71 Dr. W. Walling
Lehrer war, und die Zeit der Veröffentlichung dieses Buches
wurde teilweise mit dem Inhalt der Jahre 1870-71 und 1871-72
überlappend. Die Zeit, von 1871 bis 1872, ist für die meisten
Artikel nicht.

Dr. W. Walling, Dr. W. J. Walling, ist verantwortlich für die
Abhandlungen, die während der Jahre 1870-71 und 1871-72
erschienen.

Meinen Eltern und Andrea
in Dankbarkeit gewidmet



Das Buch enthält die vollständigen Abhandlungen des Fachlehrers
Chemie, der während des Jahres 1870-71 Dr. W. Walling
Lehrer war, und die Zeit der Veröffentlichung dieses Buches
wurde teilweise mit dem Inhalt der Jahre 1870-71 und 1871-72
überlappend. Die Zeit, von 1871 bis 1872, ist für die meisten
Artikel nicht.

Das Buch enthält die vollständigen Abhandlungen des Fachlehrers
Chemie, der während des Jahres 1870-71 Dr. W. Walling
Lehrer war, und die Zeit der Veröffentlichung dieses Buches
wurde teilweise mit dem Inhalt der Jahre 1870-71 und 1871-72
überlappend. Die Zeit, von 1871 bis 1872, ist für die meisten
Artikel nicht.

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom April 1976 bis zum August 1978 im Fachbereich Chemie der Phillips-Universität Marburg/Lahn angefertigt.

Den Mitarbeitern der zentralen Einrichtungen des Fachbereichs Chemie, insbesondere den Herren G. BÖSHERZ und Dr. K. STEINBACH, danke ich sehr für ihre Hilfe bei der Durchführung dieser Arbeit. Meinen Kollegen gilt mein Dank für ihre Ratschläge und interessanten Diskussionen. Frau U. STANIOR danke ich für die experimentelle Hilfe.

Herrn Professor Dr. M. T. REETZ danke ich aufrichtig für die fruchtbaren Anregungen und Diskussionen über siliciumorganische Chemie.

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. GÜNTHER MAIER, danke ich sehr herzlich für die Stellung des Themas und die stets gewährte Unterstützung durch zahlreiche Hinweise und Diskussionen.

Der STUDIENSTIFTUNG des DEUTSCHEN VOLKES bin ich für die ideelle und materielle Förderung während meiner Promotion zu tiefem Dank verpflichtet.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A <u>EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG</u>	1
1 <u>Das Silabenzolproblem</u>	1
1.1 Ungesättigte Siliciumverbindungen	1
1.2 Silabenzol (Silin), ein resonanzstabilisiertes System	5
2 <u>Bisherige Syntheseveruche</u>	6
2.1 Silaaromaten	6
2.2 Unterschiedlich substituierte Silabenzole (Siline)	8
3 <u>Zielsetzung</u>	10
3.1 Photochemische Erzeugung von Silabenzolen (Silinen)	10
3.2 Einige denkbare Photovorstufen für Siline	11
3.3 Silin-Dimerisierung - ein Weg zu Photovorstufen?	14
B <u>ALLGEMEINER TEIL</u>	16
1 <u>Ab initio - SCF - Rechnungen an C₆H₆Si-Systemen</u>	16
1.1 Problemstellung	16
1.2 SCF-STO-3G-Rechnungen mit dem GAUSSIAN 70-Programm	17
1.3 Molekülgeometrien von Silin und Dewarsilin	18
1.4 Hinweise auf die Aromatizität von Silin	22
1.5 Silin: ein thermodynamisch stabiles Molekül	24
1.6 Diskussion der Ergebnisse	25
2 <u>Optimierung der Silacyclohexadiensynthese</u>	26
2.1 Copyrolyse von Hexachlordisilan mit Cyclopentadien	26
2.2 Trennung des Reaktionsgemisches	28
2.3 1,1-Dichlor-1-silacyclohexa-2,5-dien	29
2.4 Diskussion der Ergebnisse	30
3 <u>Reaktionen mit 1,1-Dichlor-1-silacyclohexadienen</u>	31
3.1 Versuche zur Funktionalisierung der Silacyclohexadiene in α -Stellung zum Silicium	31
3.1.1 Reaktion mit NBS	31
3.1.2 Reaktion mit CCl ₃ Br	32
3.1.3 Diskussion der Ergebnisse	33

3.2	Versuche zur Derivatisierung am Silicium	33
3.2.1	Umsetzungen mit lithiumorganischen Reagenzien	34
3.2.2	Umsetzungen mit magnesiumorganischen Reagenzien	36
3.2.3	Hydrierung mit LiAlH_4	38
3.2.4	Umsetzungen mit Alkalialkoholaten	41
3.2.5	Umsetzungen mit Thioalkoholaten	44
3.2.6	Umsetzungen mit Natriumacetat	47
3.2.7	Umsetzungen mit Alkylaminen	48
3.2.8	Diskussion der Ergebnisse	50
4	<u>Massenspektroskopische Untersuchungen an verschiedenen Silacyclohexadienen</u>	52
4.1	Diacetoxysilacyclohexadien	53
4.2	Thiophenolsubstituierte Verbindungen	58
4.3	1,1-Bis(dimethylamino)-1-silacyclohexa-2,4-dien	60
4.4	Vergleich aller bisher synthetisierten Silacyclohexadiene	63
4.5	Diskussion der Ergebnisse	68
5	<u>Versuche zur Erzeugung von Silinen</u>	69
5.1	Vorversuche zur Dehydrohalogenierung von Dichlor-silacyclohexadien mit DBU	70
5.2	Dehydrierung von 1-Silacyclohexadienen	71
5.3	Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen der Thermolyse von Diacetoxysilacyclohexadien	73
5.4	Präparative Pyrolyse von Diacetoxysilacyclohexadien	75
5.5	Photochemische Versuche	78
5.6	Diskussion der Ergebnisse	79
C	<u>ZUSAMMENFASSUNG</u>	82
D	<u>EXPERIMENTELLER TEIL*</u>	86
1	<u>Ab initio-Rechnungen mit dem GAUSSIAN 70-Programm</u>	88
1.1	Eingabe	88
1.2	Optimierungen	89
1.3	Spezifische Details für die einzelnen Moleküle	90

*Die Numerierung von Teil D korreliert weitgehend mit der von Teil B. Daher fehlt Punkt 4, bei dem sich experimentelle Angaben erübrigen.

2	<u>Darstellung und Isolierung der 1,1-Dichlor-1-silacyclohexadiene (10 und 18)</u>	92
2.1	Copyrolyse von Si_2Cl_6 mit Dicyclopentadien	92
2.2	Trennung des Reaktionsgemisches	92
3	<u>Reaktionen mit 1,1-Dichlor-1-silacyclohexadienen (10 und 18) und ihren Derivaten</u>	95
3.1	Versuche zur α -Bromierung von 1,1-Dichlor-1-silacyclohexa-2,4-dien (10)	95
3.1.1	Mit NBS	95
3.1.2	Mit CCl_3Br	95
3.2	Versuche zur Derivatisierung am Silicium	96
3.2.1	Umsetzungen von 10 mit lithiumorganischen Reagenzien	96
3.2.2	Umsetzungen von 10 mit magnesiumorganischen Reagenzien	97
3.2.3	Hydrierung mit LiAlH_4	97
3.2.4	Umsetzungen von substituierten 1-Silacyclohexadienen mit Nucleophilen	98
- 7		
5	<u>Versuche zur Erzeugung von Silinen</u>	105
5.1	Vorversuche zur HCl -Abspaltung	105
5.2	Dehydrierung von 1-Silacyclohexadienen (7 und 8)	105
5.3,4	Präparative Pyrolyse von Diacetoxysilacyclohexadien (31)	106
E	<u>SPEKTREN</u>	108
F	<u>LITERATURVERZEICHNIS</u>	112

VORBEMERKUNGENZur Nomenklatur von Siliciumverbindungen

Für organische Verbindungen mit Heteroatomen existieren verschiedene Nomenklaturen. Bei Siliciumverbindungen wird in der Literatur die etwas schwerfälligere aber unmißverständlichere IUPAC-Vorsilbennomenklatur zunehmend durch kürzere Begriffe verdrängt. Für Heterocyclen setzt sich das HANTZSCH-WIDMAN-System durch ¹. Obwohl sich in der Literatur der Name "Silabenzol" für das Titelmolekül der vorliegenden Arbeit eingebürgert hat, wird - nach oben erwähntem System - im folgenden überwiegend der handlichere Name "Silin" gebraucht.

Tabelle A Nomenklaturbeispiele

Formelbeispiel	in vorliegender Arbeit verwendeter Name	andere mögliche Bezeichnung
1) 	Silin	Silabenzol
2) $\text{CH}_2=\text{SiH}_2$	Silen*	Silaethen
3) $:\text{SiR}_2$	Silylen	Silacarben
* "Silen" wird häufig für "Silaalken" verwendet		

Problematisch wird die Nomenklatur von Silicium-Wasserstoff-Verbindungen. Nach organischer Nomenklatur werden Wasserstoffe normalerweise nicht als Substituenten extra angegeben, nach anorganischer werden sie je nach Vorzeichen der Partialladung, die sie tragen, "Hydrogen-" oder "Hydr(id)o-" genannt. In der vorliegenden Arbeit wurde nur, wenn es zur Unterscheidung nötig war, (z. B. $:\text{SiCl}_2$ und $:\text{SiH}_2$) der Wasserstoff als Substituent benannt und dann als "Hydrogen" bezeichnet.

Abkürzungen:

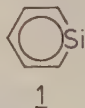
Abb.	=	Abbildung
Ac	=	Acetyl-, $-\text{COCH}_3$
AIBN	=	Azobisisobutyronitril
Ar	=	Aryl-, aromatischer Rest
B	=	Base
BPO	=	Benzoylperoxid, $(\text{OCOO})_2$
Bu	=	n-Butyl-, $-\text{C}_4\text{H}_9$
t-Bu	}	=
+		
d		
DBU	=	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, 
DDQ	=	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
Δ	=	"delta": 1. Differenz; 2. thermisch
El	=	Element-, beliebiges Atom
Et	=	Ethyl-, $-\text{C}_2\text{H}_5$
FI	=	Feldionisation
GC	=	Gaschromatographie
Hal	=	Halogen-
IR	=	Infrarot-
KW	=	Kohlenwasserstoff
Lit. zit.	=	Literaturzitat (bezieht sich auf Teil F, Literaturverzeichnis)
Lsg.	=	Lösung
M	=	Molpeak
m	=	Multiplett
Me	=	Methyl-, $-\text{CH}_3$
Met	=	Metall-, meist Li, Na, K; Mg
MM	=	Molmasse
MO	=	Molekülorbital
MS	=	Massenspektrum
NBS	=	N-Bromsuccinimid
Nd.	=	Niederschlag
NMR	=	Nuclear magnetic resonance
PE	=	Photoelektronen-
PGC	=	präparative Gaschromatographie
ϕ	=	"phi": Phenyl-, $-\text{C}_6\text{H}_5$
q	=	Quartett

R	=	Rest, beliebiger organischer
RT	=	Raumtemperatur
s	=	Singulett
t	=	Triplett
TMS	=	Tetramethylsilan, SiMe_4
UV	=	Ultraviolett-
vgl.	=	vergleiche
X,Y	=	beliebige Reste, meist funktionelle Gruppen

A EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

1 Das Silabenzolproblem

Silabenzol - C_5H_6Si - oder "Silin" ist ein Benzol, in dem ein Kohlenstoff- durch ein Siliciumatom ersetzt ist.



Um zu verstehen, warum es bis heute nicht gelungen ist, diesen einfachen Heteroaromaten zu isolieren, müssen wir uns zunächst das Silicium näher anschauen.

Silicium ist das dem Kohlenstoff ähnlichste Element. Mit seiner Elektronenkonfiguration ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$) steht es direkt unter dem Kohlenstoff ($1s^2 2s^2 2p^2$) in der 4. Hauptgruppe des Periodensystems. Ebenso wie dieser bildet es meist vier tetraedrisch koordinierte Einfachbindungen, seine Bindungselektronenorbitale sind also meist sp^3 -hybridisiert. Diese und noch weitergehende Parallelen im chemischen und physikalischen Verhalten lassen es umso erstaunlicher erscheinen, daß bis zum Jahre 1965 jegliche Doppelbindung zum Silicium ins Reich der "nonexistent compounds" eingestuft werden mußte ².

1.1 Ungesättigte Siliciumverbindungen

Die Ähnlichkeiten hören auf, wenn es um Doppelbindungen geht. Die Eigenschaft des Kohlenstoffs, bereitwillig Doppelbindungen, z. B. mit Sauerstoff und Stickstoff, nicht aber mit Atomen aus höheren Perioden einzugehen, hat PITZER ³ und MULLIKEN ⁴ schon früh zur Aufstellung der "klassischen Doppelbindungsregel" veranlaßt, nach der Elemente mit der Hauptquantenzahl > 2 nicht zur Ausbildung von (p-p) π -Bindungen mit sich selbst oder mit anderen Elementen fähig sein sollen. Diese Regel stützt sich unter anderem darauf, daß σ -Bindungen des Kohlenstoffs mit Elementen ab der 2. Langperiode relativ große Atomabstände (vgl. Tabelle 1) aufweisen und die mit steigender Hauptquantenzahl zunehmend diffuser werdenden p-Orbitale in π -Bindungen nur schlecht überlappen können.

Tabelle 1 El-C- σ -Bindungsabstände [Å] ⁵

1.58 B-C	1.54 C-C	1.51 N-C	1.51 O-C
	1.87 Si-C	1.87 P-C	1.81 S-C
	1.99 Ge-C	1.98 As-C	1.94 Se-C
		2.18 Sb-C	2.14 Te-C

Obwohl diese Regel nur die Hälfte der Wahrheit sagt, denn einerseits haben auch Bor-Kohlenstoffdoppelbindungen sich lange dem Nachweis entzogen, und andererseits sind Schwefel (3p-2p) π - und selbst Tellur (5p-2p) π -Kohlenstoffdoppelbindungen schon lange bekannt ⁶, so regte das theoretische Konzept - wie so oft in der Geschichte der Chemie - den präparativen Ehrgeiz der Chemiker an, und eine rege Suche nach Gegenbeispielen begann.

In einem umfangreichen Übersichtsartikel berichtet JUTZI über die beachtlichen Erfolge auf diesem Gebiet bis 1974 ⁵. Selbst die Synthese von Sb=C-(5p-2p) π - und Bi=C-(6p-2p) π -Bindungen - eingebaut in resonanzstabilisierten aromatischen Systemen - ist inzwischen gelungen. Allerdings sind solche Systeme extrem reaktiv. Man kann sie entweder nur kurzzeitig in Lösung bei tiefen Temperaturen oder gar nur durch Abfangexperimente nachweisen. Da man bei diesen Systemen eindeutig zeigen kann, daß es sich um echte π -Bindungen, also p-Orbitalüberlappung, handelt, muß die klassische Doppelbindungsregel unvollständig sein. Nicht allein das Maß der p-Orbitalüberlappung und damit die Stärke der Doppelbindung ist ausschlaggebend für die Existenz einer Verbindung, sondern auch ihre Reaktivität. Anhand der Elektronegativitäten aus Tabelle 2 kann man abschätzen, wie stark eine Doppelbindung

Tabelle 2 Elektronegativitäten nach Pauling ⁵

B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5
	Si 1.8	P 2.1	S 2.5
	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4
		Sb 1.9	Te 2.1
		Bi 1.9	

zwischen zwei Partnern verschiedener Elektronegativität polarisiert ist. Einmal abgesehen von den Elementen der ersten Langperiode, die bekanntlich sehr stabile Doppelbindungen zum Kohlenstoff ausbilden, scheint die Elektronegativitätsdifferenz und damit die Polarisierung ein Maß für die Reaktivität einer Kohlenstoff-Element-Doppelbindung zu sein. Doppelbindungssysteme, in denen der Kohlenstoff gar nicht oder nur wenig polarisiert ist, wie mit S oder Se als Partner, sind schon seit Jahren bekannt. Dagegen solche, in denen er eine höhere negative Partialladung trägt, haben zunehmend Ylid-Charakter und konnten aufgrund der entsprechenden hohen Reaktivität erst in den letzten Jahren und mit großem experimentellen Aufwand nachgewiesen werden. Silicium und Germanium sind nach Tabelle 2 von den zur Diskussion stehenden Elementen diejenigen mit der geringsten Elektronegativität. Nur so läßt sich verstehen, daß sie sich auch am schwersten tun, mit dem Kohlenstoff Doppelbindungssysteme zu bilden, trotz ihrer Position in derselben Hauptgruppe des Periodensystems.

Hand in Hand mit den experimentellen Versuchen zu Siliciumdoppelbindungen sind stets theoretische Berechnungen, jeweils mit den neuesten zur Verfügung stehenden Methoden, einhergegangen. Während ältere Arbeiten das Phänomen nicht befriedigend erklären konnten und eher dazu neigten, den Synthetikern Unfähigkeit zuzuschreiben, weil sie die von ihnen als stabil vorausgesagten Systeme nicht herstellen konnten ⁷, wird in jüngster Zeit das Problem differenzierter gesehen, aber durchaus nicht einheitlicher (vgl. Tabelle 3). Die letzte Arbeit von AHLRICHS ist in diesem Zusammenhang bei weitem die gründlichste und auch von der verwendeten Rechenmethode her die verlässlichste. Die Ergebnisse stimmen hervorragend mit allen bisher bekannten experimentellen Befunden über das Verhalten von Silenen als reaktiven Zwischenstufen überein ¹². Man weiß, daß diese in Abwesenheit von Abfängern sofort dimerisieren. Auch diese Reaktion wurde von AHLRICHS berechnet. Wiederum waren Theorie und Experiment in Einklang.

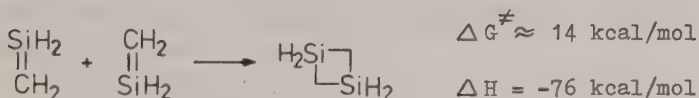


Tabelle 3 Vergleich einiger theoretischer Ergebnisse über die Stabilität von Si-Si und Si-C-Bindungen

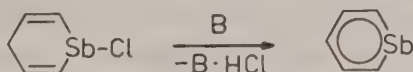
Methode a)	Qualitativer Stabilitätsvergleich	Quantitative Aussagen	Stabilste Form	Autor (Jahr)
EHMO CNDO	$\text{Si}=\text{O}<\text{Si}=\text{Si}<\text{C}=\text{C}$	(planares) $\text{H}_2\text{Si}=\text{SiH}_2$ 1,5 kcal/mol stabiler als $\text{H}_2\text{Si}-\text{SiH}_2$	$\begin{array}{c} + \\ \text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2 \end{array}$ um 90° verdrillt	CURTIS 8 (1973)
ab initio GAUSSIAN 70 (STO-4G, STO-3LG)	$\text{Si}=\text{O} < \ddot{\text{Si}}-\dot{\text{C}}$	planares Singulett und tetraedr. Triplett liegen nur 1,4 kcal/mol auseinander, beide stark polar	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2 \\ \updownarrow \\ \text{H}_2\ddot{\text{Si}}-\dot{\text{C}}\text{H}_2 \\ \updownarrow \\ \text{H}_2\text{Si}-\text{CH}_2 \end{array}$	STRAUSZ 9 (1975)
ab initio (FSGO)	$\text{Si}=\text{O}<\text{Si}=\text{Si}<\text{C}=\text{C}$	Bindungsenergien/kJ/mol $\text{C}=\text{C}$ 264 $\text{Si}=\text{Si}$ 140 $\text{Si}=\text{C}$ 93 nicht planar	$\begin{array}{c} \text{H}_2\ddot{\text{Si}}-\dot{\text{C}}\text{H}_2 \\ \text{tetraedrisch} \end{array}$	BLUSTIN 10 (1976)
spezielle ab initio mit erweiterten Basisätzen (mit d-Orbitalen und CI)	$\ddot{\text{Si}}-\dot{\text{C}}<\text{Si}=\text{C}$	$\text{Si}=\text{C}-\pi$ -Bindungsstärke mit ca. 46 kcal/mol ca. 70 % von C=C. $\text{H}_2\ddot{\text{Si}}-\dot{\text{C}}\text{H}_2 < \text{H}_2\text{Si}=\text{CH}_2$; $\Delta = 28$ kcal/mol	$\begin{array}{ccc} -0.1 & \text{H} & \text{H}^{+0.05} \\ & & / \backslash \\ & \text{Si} & \text{C}^{-0.4} \\ & & / \backslash \\ & \text{H} & \text{H} \end{array}$	AHLRICHS 11 (1977)

a) Erklärung der hier verwendeten Abkürzungen mit kurzen, verständlichen Beschreibungen der Methodik finden sich in Lit. zit. 35.

Nach AHLRICHS ist die Si=C-Doppelbindung selbst im unsubstituierten Grundkörper erstaunlich stark, aber aufgrund ihrer starken Polarisierung und der daraus resultierenden geringen Aktivierungsenergie äußerst reaktiv, so daß sie bei Raumtemperatur nicht beständig sein kann. Allerdings sollte sie durch geeignete abschirmende Substituenten und bei tieferen Temperaturen durchaus nachweisbar sein. Tatsächlich mehren sich in den allerletzten Jahren die Veröffentlichungen auf diesem Gebiet ¹³. Selbst das IR-Spektrum von 1,1,3-Trimethylsilin - bei 8 K in der Matrix aufgenommen - ist inzwischen von zwei Arbeitsgruppen gleichzeitig veröffentlicht, eine eindeutige Festlegung einer Si=C-Streckschwingung aber nicht getroffen worden ¹⁴.

1.2 Silabenzol (Silin), ein resonanzstabilisiertes System

Wie wir gesehen haben, sind bei der Herstellung von Kohlenstoffdoppelbindungen zu Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut ähnliche, wenn auch nicht ganz so große Schwierigkeiten zu überwinden gewesen wie beim Silicium. Erste spektroskopische Nachweise der entsprechenden Verbindungen - oder gar deren Isolierung, und sei es auch nur bei tiefen Temperaturen - sind nur bei resonanzstabilisierten Molekülen gelungen, seien es nun Cyanine und andere aus der Farbstoffchemie bekannte Verbindungen oder eben vor allem aromatische Systeme. Hält man sich die ähnliche Elektronegativität und den sogar größeren C-El-Abstand (vgl. Tabellen 1 und 2) von Antimon im Vergleich zum Silicium vor Augen, dann erwartet der in Analogien denkende präparative Chemiker, daß auch Silabenzol ein aromatisches System mit vergleichbarer Stabilität ^{a)} wie Stibabenzol haben und etwa ähnlich darstellbar sein sollte.



a) Stabilität von Stibabenzol: unter -80°C in inerter Lösung unter Schutzgas stabil ¹⁵.

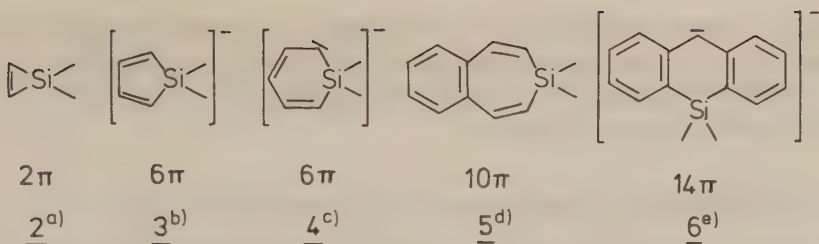
Von den Theoretikern war zu Beginn dieser Arbeit erst einer der Frage nachgegangen, wie es um die Aromatizität und die Stabilität von Silin bestellt ist, nämlich DEWAR mit seiner MINDO/3-Methode¹⁶. Seinen Angaben nach ist Silin ein System mit einer aromatischen Delokalisierungsenergie, die durchaus der des Benzols vergleichbar ist, ja sogar so groß ist, daß sie eine Dimerisierung verhindern sollte. Diese Aussage über die Stabilität stand zwar eindeutig im Widerspruch zu allen bis dahin bekannten und auch zu den später gefundenen experimentellen Daten; wir gingen jedoch davon aus, daß zumindest der Trend durch diese Rechnung richtig vorausgesagt sei und ließen uns insofern von dieser Arbeit dazu bewegen, Versuche zur Darstellung von Silabenzol anzustellen.

2 Bisherige Syntheseversuche

Außer den Versuchen, deren Ziel der aromatische Sila-Sechsring war - diese sind unten näher erläutert -, finden sich in der Literatur eine Reihe von Arbeiten zu anderen aromatischen Siliciumsystemen. Diese können wir in zwei Gruppen teilen, einmal diejenigen, bei denen sich ein vierbindiges, sp^3 -hybridisiertes Silicium durch seine d-Orbitale an der π -Bindungselektronen-Delokalisation beteiligen soll, und zweitens solche, bei denen ein sp^2 -Silicium vorliegen soll. Ohne detailliert auf diese Arbeiten hier eingehen zu wollen, seien doch einige repräsentative Vertreter dieser Art von "Silaaromaten" kurz erwähnt.

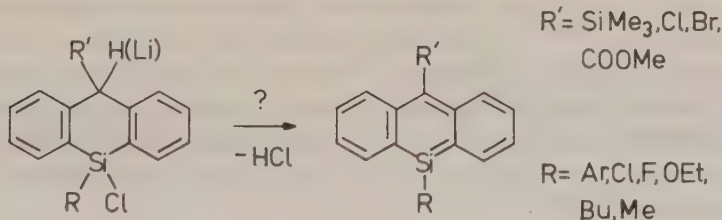
2.1 Silaaromaten

Aufgrund der großen Schwierigkeiten, die erste Versuche zur Synthese von Silaaromaten bereitet hatten, wurde von vielen Arbeitsgruppen, die auf diesem Gebiet tätig waren, zunächst versucht, vierbindiges Silicium in cyclische π -Systeme einzubauen, in der Hoffnung, die freien d-Orbitale würden - ähnlich wie freie p-Orbitale beispielsweise im Cyclopropenylkation - die Delokalisation über das ganze Ringsystem ermöglichen. Bis zu einem gewissen Grade scheint die Delokalisation tatsächlich einzutreten, aber längst nicht in dem Maße wie bei den reinen Carbocyclen mit leeren p-Orbitalen.

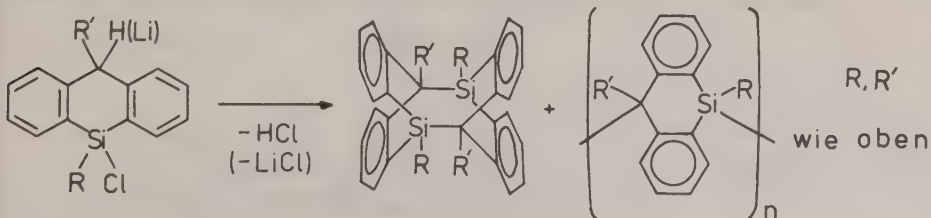


Die hohe Reaktivität von 2, vor allem seine Tendenz, zu einem zweifach ungesättigten Sechsring - also einem antiaromatischen 4- π -System - zu dimerisieren ¹⁷, und die Schwierigkeiten bei der Stabilisierung eines Anions 3 im Gegensatz zur ungeladenen Stammverbindung (auch ein "Antiaromat") ¹⁸ zeigen schon deutlich genug, daß es sich hier um nur recht schwache Beteiligung der d-Orbitale und damit nicht um Sila-aromaten handeln kann.

Auch an Versuchen, in ähnliche Systeme sp^2 -hybridisiertes Silicium einzubauen, hat es nicht gefehlt. Auf diesem Gebiet hat sich vor allem JUTZI hervorgetan, insbesondere mit Versuchen, 9-Sila-anthracene nachzuweisen.



Während im Massenspektrum die gesuchten Silaanthracene mit bemerkenswerter Intensität auftreten, findet man im chemischen Experiment nur dimere und polymere Produkte ⁵.

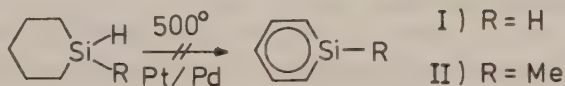


a) Silacyclopenten, Siliren, Lit. zit. 17 b) Silacyclopentadien, Silol bzw. -Anion, Lit. zit. 18 c) Silacyclohexadienylanion, Lit. zit. 19 d) Benzosilepin, Lit. zit. 20 e) 9,10-Dihydro-9-sila-anthracen, Lit. zit. 21

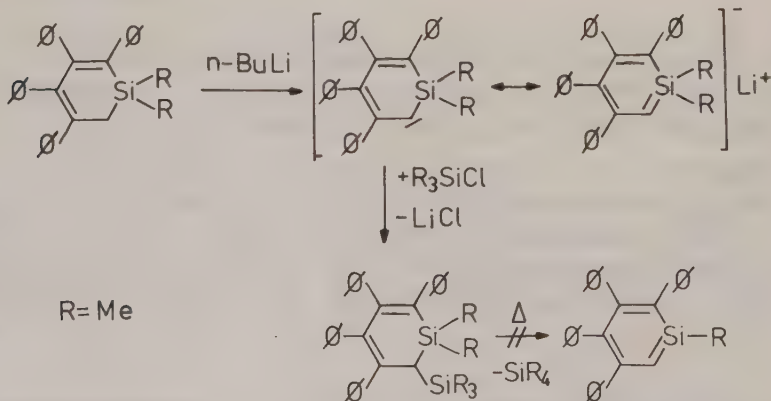
JUTZI und KARL versuchen auch seit Jahren, Silacyclopentadienylanionen mit 3-fach koordiniertem sp^2 -Silicium in Komplexen zu stabilisieren. Dies ist jedoch bisher nur mit der analogen Germaniumverbindung gelungen ²².

2.2 Unterschiedlich substituierte Silabenzole (Siline)

Schon relativ früh finden sich in der Literatur die ersten Versuche, Silicium in aromatische Systeme einzubauen. WEST versuchte Anfang der 50-iger Jahre, Silacyclohexane katalytisch zu dehydrieren, fand jedoch keine Produkte, die Hinweise auf Silabenzol bzw. Folgeprodukte erbrachten ²⁴.

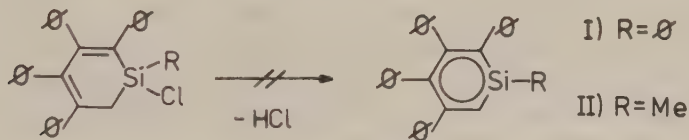


URRY wollte 1958 gar Hexasilabenzol gefunden haben, widerrief jedoch diesen Befund kurz darauf ²⁵. BENKESER hatte schon 1961 versucht, unsubstituiertes Silin zu erzeugen ^{23a}, Erfolge hatte er bisher nur bei der Synthese des Silacyclopentadienylanions zu verzeichnen ^{23b a)}. Seine Versuche, vom 1,1-Dichlor-1-silacyclohexa-2,4-dien zum Silin zu kommen, waren bisher erfolglos ²⁶. MÄRKL gelang zwar der Nachweis eines hochsubstituierten Silacyclohexadienylanions, aber der interessante Versuch einer thermischen 1.2-Eliminierung ließ sich nicht erfolgreich durchführen (vgl. B 4.1) ²⁷.

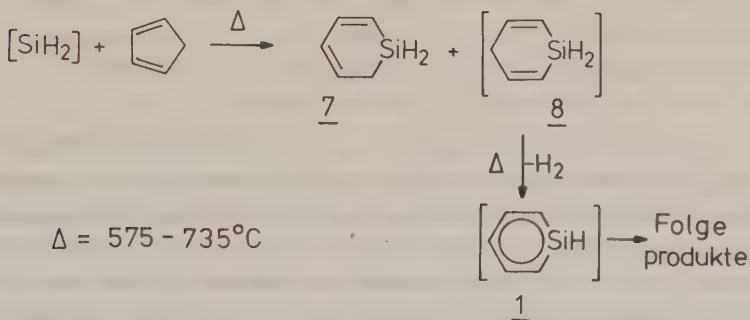


a) Diese Arbeit steht in krassem Widerspruch zu den jüngsten Ergebnissen von JUTZI und KARL ²² (vgl. A 2.1) und kann wohl stark angezweifelt werden.

Auch JUTZI hatte 1971 aus ähnlichen tetraphenylsubstituierten Silacyclohexadienen, die am Silicium Chlor trugen, vergeblich versucht, durch HCl-Abspaltung zum Silin zu kommen ⁵.



Ein von GASPAR diskutiertes Silin (1), welches durch Dehydrierung nach der Silylenaddition (vgl. B.2.1.4) an Cyclopentadien entstanden sein und das Fehlen des unkonjugierten Isomeren (8) von Silacyclohexa-2,4-dien (7) erklären sollte, konnte nie nachgewiesen werden ²⁸.



Obwohl sich die genannten Arbeitsgruppen teilweise noch jahrelang um die Erzeugung von Silinen bemüht hatten, war bis zum Beginn der vorliegenden Arbeit noch kein direkter Nachweis bekannt geworden.

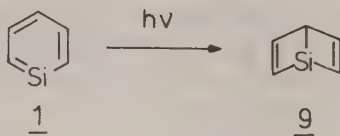
3 Zielsetzung

3.1 Photochemische Erzeugung von Silabenzolen (Silinen)

Silaalkene, selbst in resonanzstabilisierten aromatischen Systemen, sind zwar thermodynamisch stabile, aber hochreaktive Teilchen, welche unter Abwesenheit geeigneter Partner sofort mit sich selbst reagieren und dimere oder polymere Produkte bilden. Daher ist nach heutigem Wissen eine photochemische Erzeugung bei tiefen Temperaturen - evtl. sogar nur in einer innerten Lösungsmittelmatrix - der einzig erfolgversprechende Weg zu Silaalkenen und Silabenzolen. (Der gelungene Nachweis hochreaktiver Silene mittels der Tieftemperaturtechnik hat vor kurzem diese These bestätigt ¹⁴, vgl. A.1.1).

Damit die Erzeugung von Silinen in einer Matrix auf photochemischem Wege möglich ist, müssen zwei Bedingungen erfüllt sein: Erstens braucht man geeignete Photovorstufen, die bei Bestrahlung mit einer bestimmten Wellenlänge Silin abspalten und bei der gewählten tiefen Temperatur nicht zurückreagieren. Zweitens muß Silin bei dieser Wellenlänge photostabil sein.

Bevor die Suche nach Photovorstufen, also vor allem die präparative Arbeit, begonnen werden konnte, war es sinnvoll zu versuchen, mit Hilfe von theoretischen Überlegungen und Rechnungen Aussagen über die Photostabilität von Silin zu erhalten. Dewar hatte zwar Berechnungen über die stabilisierende Resonanzenergie im Silin durchgeführt; ob aber ein intramolekularer Ringschluß zum 1-Sila-bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien ("Dewar-Silin", 9) für das C_6H_6Si -System

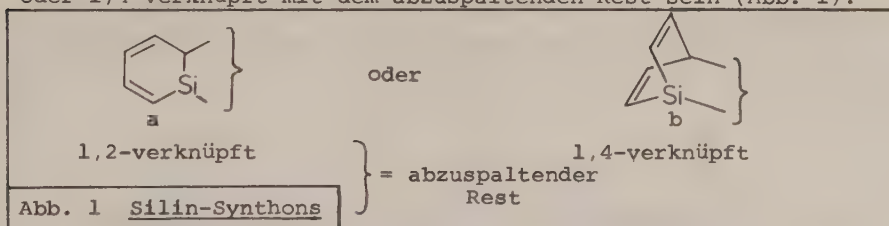


energetisch einen Gewinn bringt, war noch nicht untersucht worden. Dieser Frage mit Hilfe von STO-3G-ab initio-Rechnungen nachzugehen, war erstes Ziel der vorliegenden Arbeit. Das Ergebnis dieser Untersuchungen sollte für die nachfolgende Suche nach Photovorstufen richtungsweisend sein.

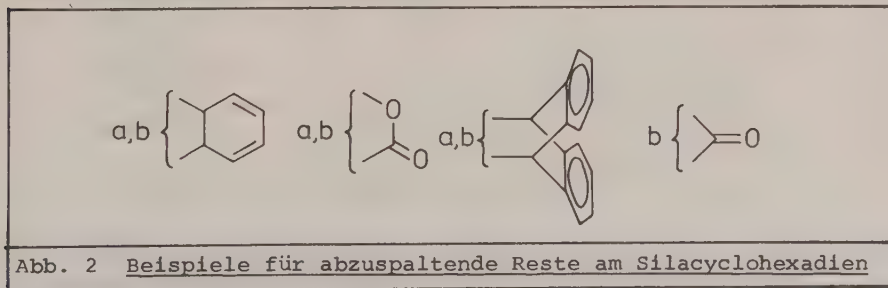
3.2 Einige denkbare Photovorstufen für Siline

Zur Synthese und spektroskopischen Vermessung ähnlich reaktiver Moleküle, nämlich der Cyclobutadiene ²⁹, wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen ebenfalls die Matrix-Isolier-Technik angewandt ³⁰. In Analogie zu den dabei verwendeten Photovorstufen lassen sich eine Reihe von Molekülen konstruieren, welche Siline abspalten sollten - vorausgesetzt, sie zeigen ein mit Carbocyclen vergleichbares photochemisches Verhalten ³¹.

Allen denkbaren Silin-Vorläufern gemeinsam ist ein ungesättigtes Sechsringsystem mit einem sp^3 -Silicium, ein Silacyclohexadien, dem durch photochemischen Bruch zweier Bindungen zwei Elektronen hinzugefügt werden müssen. Dieser Sechsring kann entweder 1,2- oder 1,4-verknüpft mit dem abzusplattendenden Rest sein (Abb. 1).

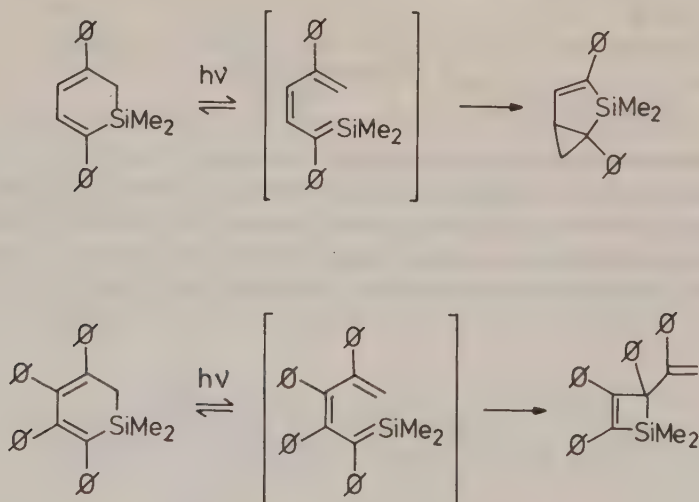


Das Startmolekül muß photochemisch anregbar sein und eine Spaltungstendenz haben, d. h. das abzusplattendende Partnermolekül muß energetisch günstiger liegen. Solche Eigenschaften haben vor allem potentielle Aromaten, aber auch beispielsweise Brücken mit der Möglichkeit zur Ausbildung von C-O-Mehrfachbindungen (Abb. 2).



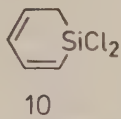
Ziel unserer Syntheseplanung mußte es nun sein, das Denkbare mit dem Möglichen zu korrelieren, d. h. herauszufinden, ob bereits solche Moleküle bekannt waren oder wie man sie synthetisieren könnte. Im Rahmen der Diplomarbeit, an die sich vorliegende

Dissertation anschließt, wurde nach intensivem Literaturstudium eine detaillierte Syntheseplanung durchgeführt ³¹. Dabei bereiteten die im Vergleich zur Kohlenstoffchemie beschränkten synthetischen Möglichkeiten der Siliciumchemie einem streng retrosynthetischen Vorgehen schnell ein Ende. Daher mußte im "synthetischen Sinne" an die Planung herangegangen werden, d. h. es wurde nach bereits beschriebenen Synthesen gesucht, die zu den als unabdingbar erkannten Silacyclohexadienen führten. Da die letzte Stufe der geplanten Silinsynthese eine photochemische Spaltung sein sollte, wurde Wert darauf gelegt, daß Substituenten keine unerwünschten elektronischen Effekte zeigen. Beispielsweise ändern Phenylgruppen an konjugierten π -Systemen durch zusätzliche Delokalisierungsmöglichkeit die Lage der Energieniveaus des Systems, so daß photochemische Reaktionen nicht mehr möglich sind oder eine unerwünschte Richtung einschlagen. Für di- und tetraphenylsubstituierte Systeme sind diese Reaktionen von Sakurai ³² untersucht worden.

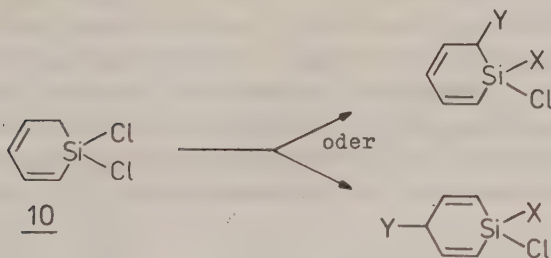


Daher sollten in den C-Positionen unsubstituierte Silacyclohexadiene erstes Syntheseziel sein. Der am Silicium verbleibende Rest R ließ noch gewisse Variationen zu. Er sollte möglichst geringe elektronische Einflüsse haben und nicht zu reaktiv sein; Alkylgruppen wären wohl am besten dafür geeignet. Der andere

Rest mußte so gewählt werden, daß er Reaktionen zum Aufbau der geplanten Photovorstufen zuließ. In der Literatur fanden sich eine Reihe von Silacyclohexadiensynthesen, meist jedoch sehr spezielle, welche zu am Ring phenyl- oder am Silicium dimethyl-substituierten Molekülen führten und nicht auf anders substituierte Silacyclen übertragbar waren ³³. Nur zwei der gefundenen Synthesewege führten zu 1,1-Dichlor-1-sila cyclohexa-2,4-dien (10) ^{34,26}.



Die Chlorsubstitution am Silicium sollte nach gängigen Methoden Zugang zu allen denkbaren Substituenten ermöglichen, aber auch für die gewünschte Funktionalisierung in α -Stellung zum Silicium (oder in para-Stellung) schienen Wege offen.

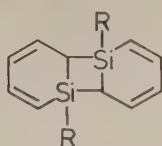


X, Y = Funktionelle Gruppen, die das Anknüpfen des abzuspaltenden Restes ermöglichen

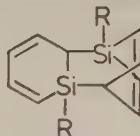
Diese Funktionalisierung am Ring und die Anknüpfung des abzuspaltenden Restes waren sicherlich der problematischste Teil der geplanten Synthese; denn die Stabilität solcher Silacyclen ist weit geringer als die der entsprechenden Carbocyclen. Daher wurde schon im Planungsstadium nach Alternativen gesucht.

3.3 Silin-Dimerisierung - ein Weg zu Photovorstufen?

Dimere der Silacyclohexadiene, solange sie nur wenigstens ein konjugiertes System enthalten, sollten besonders geeignete Photovorstufen darstellen.



oder

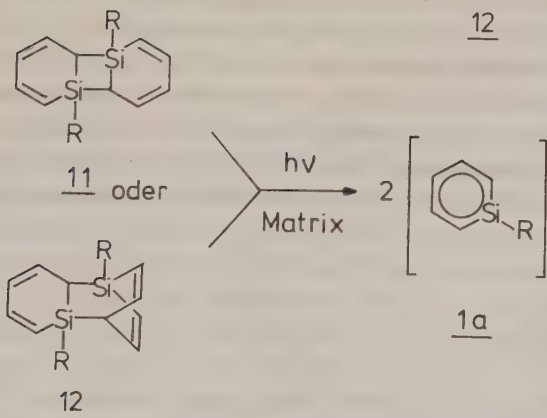
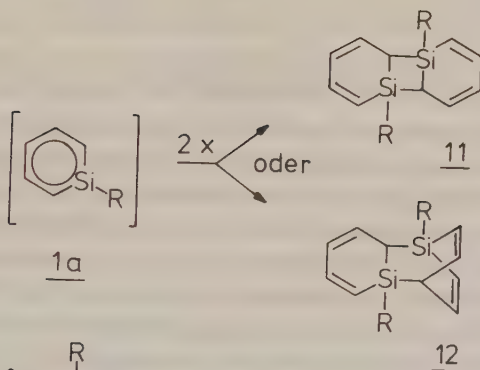
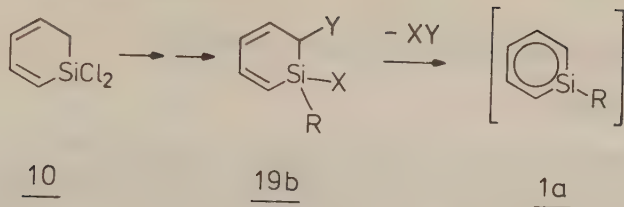


11

12

Natürlich gilt diese Überlegung auch für Kombinationen mit Si-Si-Bindungen, nur würde sich deren Synthese wahrscheinlich sehr viel schwieriger gestalten. Die Kombinationen 11 und 12 haben für die spektroskopische Untersuchung in der Matrix einen gewaltigen Vorteil gegenüber allen anderen möglichen Vorstufen: Sie zerfallen bei der Bestrahlung nur in Silin, haben also kein störendes Abspaltprodukt. Wie schon gezeigt (vgl. A.1.1), pflegen Silene in Abwesenheit von Abfängern zu dimerisieren. Obwohl bei Versuchen zur Darstellung von Silaaromaten bisher noch keine Dimere der obigen Art gefunden wurden (vgl. A.2.1), so müßte doch ein unsubstituiertes Silin - einmal erzeugt - in der Gasphase oder in verdünnter Lösung ein Dimeres der gesuchten Art liefern. Sicher wird bei solcher Reaktion auch, vielleicht sogar hauptsächlich, Polymeres anfallen, jedoch sollte der Reaktionsweg in Richtung auf die Dimerisation über die Reaktionsbedingungen zu steuern sein.

Schema 1 Synthesekonzept:



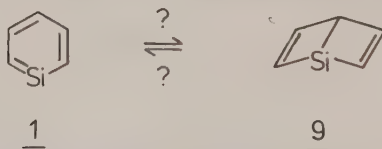
Erstes präparatives Ziel dieser Arbeit sollte es damit sein, aus geeignet funktionalisierten Silacyclohexadienen in Lösung oder in Gasphase intermediäre Siline zu erzeugen und die Reaktionsbedingungen so zu optimieren, daß sich Dimere der Art 11 oder 12 isolieren lassen.

B ALLGEMEINER TEIL

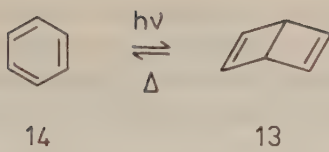
1 Ab initio-SCF-Rechnungen an C₃H₆Si-Systemen

1.1 Problemstellung

Wie wir schon zeigten (vgl. A.1.1), gab es zu Beginn der vorliegenden Arbeit unterschiedliche Meinungen unter den Theoretikern über die Natur der Si-C-Doppelbindung. Über das Silin lag seinerzeit nur eine theoretische Arbeit vor, die von DEWAR¹⁶. Er sagte zwar aufgrund von MINDO/3-Rechnungen für das Silin eine fast mit der des Benzols vergleichbare Stabilisierungsenergie voraus, jedoch deckten sich seine Aussagen über Silaethene keineswegs mit denen anderer Autoren; zudem berücksichtigte er bei seinen Berechnungen über Silin keine Valenzisomeren. Zudem ist fraglich, ob MINDO/3 - als semiempirische Methode abhängig von der richtigen Parametrisierung - valide Aussagen über Si-C-Doppelbindungssysteme machen kann, da noch keine experimentellen Vergleichsdaten vorliegen. Daher erschien es uns als sinnvoll, der Frage nach der thermodynamischen Stabilität eines unsubstituierten Silins mit Hilfe von ab initio-Rechnungen nachzugehen³⁵. Vor allem sollte die Frage geklärt werden (vgl. A.3.1), ob es für ein erzeugtes Silin (1) energetisch günstig wäre, durch intramolekularen Ringschluß - unter Ausbildung einer sp³-Hybridisierung am Silicium - zu einem 1-Sila-bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien (9) (der Einfachheit halber ab jetzt "Dewarsilin" genannt) zu isomerisieren.



Aus der carbocyclischen Chemie ist bekannt, daß sich Dewarbenzol (Bicyclo[2.2.0]hexa-2,5-dien) (13) thermisch schnell in das um ca. 250 kJ/mol stabilere Benzol (14) umwandelt³⁶.



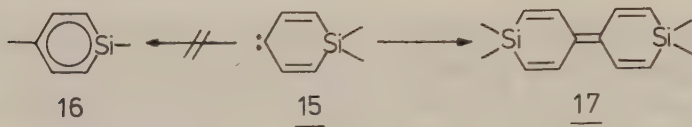
Mit den zur Verfügung stehenden Rechenmethoden sollte vor allem diese Energiedifferenz zwischen 1 und 9 bestimmt, aber auch andere interessante Daten, wie Molekülgeometrie und Ladungsverteilung, aus den Ergebnissen der Rechnung gewonnen werden.

1.2 SCF-STO-3G-Rechnungen mit dem GAUSSIAN 70-Programm

Da ab initio-Rechnungen, wie der Name schon sagt, "von Beginn an" auf Naturkonstanten fußende Rechnungen sind, also keine empirischen Parameter enthalten, sollte man von ihnen die verlässlichsten Informationen über Moleküle erhalten können, zu denen noch keine Analoga, die empirische Daten für die semi-empirischen Rechenmethoden liefern könnten, bekannt sind. Doch auch die Genauigkeit der ab initio-Ergebnisse hängt stark ab von den Vereinfachungen, die gemacht werden müssen, um die Rechenzeit auf ein erträgliches Maß zu reduzieren. Dennoch lassen sich bereits mit der Minimalbasis STO-3G des GAUSSIAN 70-Programms * von POPLE ³⁷ recht gute Ergebnisse erzielen, wie Vergleiche mit Werten von aufwendigeren Basissätzen zeigen. Um Rechenzeit zu sparen, wird meist die Geometrie optimiert mit der Minimalbasis, so daß nur noch geringe Veränderungen bei weiterer Optimierung mit erweiterten Basissätzen eintreten. Für unsere Rechnungen in Darmstadt am IBM 360/91-Rechner stand uns nur der STO-3G-Basissatz zur Verfügung, jedoch sind in Zusammenarbeit mit SCHLEYER ³⁸ genauere Rechnungen im Gange. Lange nach Abschluß unserer Rechnungen über Silin/Dewarsilin erhielten wir einen Vorabdruck einer Arbeit von SCHLEGEL ³⁹, der ebenfalls mit dem gleichen Programm und der gleichen Basis einen anderen Aspekt des Silinproblems bearbeitet hatte, und zwar die Umlagerung des Carbens 15 zu einem parasubstituierten Silin 16. Ihm ging

* Den Herren Prof. Dr. M. T. Reetz und Dipl.-Chem. W. Maier, FB Chemie, Universität Marburg, bin ich zu großem Dank für die Zurverfügungstellung des GAUSSIAN 70-Programms und die Hilfe bei dessen Gebrauch verpflichtet.

es um die Erklärung der recht verwunderlichen experimentellen Ergebnisse von COLEMAN ⁴⁰ und BARTON ⁴¹. Sie hatten nämlich gefunden, daß diese Reaktion - die für das entsprechende carbocyclische Carben wohl bekannt ist ⁴² - beim Silacyclus



völlig anders verläuft; es kommt zu einer Carbendimerisierung. SCHLEGEL kann dieses Verhalten theoretisch befriedigend erklären. Seine in diesem Zusammenhang gewonnenen Ergebnisse über Silin decken sich vollständig mit den unseren. Zusätzlich hat er noch Rechnungen über Triplett-Formen gemacht, welche gute Argumente für die thermodynamische Stabilität eines Singulett-Silins an die Hand liefern (vgl. B.1.4 und 6).

1.3 Molekülgeometrien von Silin und Dewarsilin

Die mit MINDO/3 berechnete Geometrie von Silin war bekannt ¹⁶, jedoch mußte sie mit GAUSSIAN 70 nochmals optimiert werden, da nur Vergleichsdaten derselben Rechenmethode vernünftige Ergebnisse liefern. Die Literaturangaben reichten nicht aus für die Eingabe einer Startgeometrie (vgl. Teil D), die DEWARschen Rechnungen ließen sich jedoch am TR 440-Rechner in Marburg nachvollziehen *. Wir können daher zum Vergleich MINDO/3-Daten angeben ⁴³.

Als Anhaltspunkt für die Eingangsgeometrien wurden zusätzlich die Literaturwerte für Arsenin und Phosphin ⁵ zu Rate gezogen, die aus Röntgenstrukturanalysen einiger substituierter Moleküle stammten. Wie sich zeigte, stimmten diese Angaben gut überein mit den rechnerisch ermittelten Werten für Silin, ein schöner Hinweis für die Verlässlichkeit der aus STO-3G-Rechnungen erhältlichen Geometrien. Zum selben Ergebnis kamen wir auch durch folgende einfache Überlegung: Die Länge einer C-C-Bindung

*Für die Durchführung der MINDO/3-Rechnungen danke ich Herrn Dr. W. Thiel, FB Physik. Chemie, Universität Marburg.

im Benzol ist in erster Näherung gleich dem Mittelwert aus einer Einfach- und einer Doppelbindung. Entsprechend ergibt sich für eine Si-C-Bindung im Silin ein Wert von 1.765 Å, also zwar zu groß, aber ausreichend für einen Startwert (vgl. Teil D).

Tabelle 4 Bindungslängenabschätzung für Silin

Bindung	Länge/Å	Mittelwert	Vergleichswert
C-C	1.54 a)	1.445	1.40 a)
C=C	1.35 a)		
Si-C	1.86 b)	1.765	1.753 c)
Si=C	1.67 c)		

a) experimentelle Mittelwerte ¹

b) experimenteller Mittelwert ¹⁶

c) MINDO/3-Werte ¹⁶

Nimmt man nun ein regelmäßiges Sechseck mit der Seitenlänge 1.40 Å, ersetzt zwei benachbarte Seitenlängen durch 1.765 Å ^{a)} so ergibt sich eine Winkelverkleinerung an der gestörten Ecke und eine Winkelaufweitung an allen anderen 5 Ecken, also genau die Geometrieänderung, die im Prinzip alle Rechnungen und auch die Strukturanalysen bekannter Heteroaromaten zeigen. Es zeigte sich übrigens bei den Rechnungen, daß die Gesamtenergie des Moleküls nicht sonderlich empfindlich auf kleine Winkeländerungen reagierte, während bereits Längenänderungen von nur 0.01 Å drastische Auswirkungen auf die Gesamtenergie hatten. Daher ist auch den Winkelangaben kein zu großes Gewicht beizumessen, Abweichungen von ein, zwei Grad sind völlig ohne Bedeutung.

Bei den Überlegungen zur Startkonformation von Dewarsilin gingen wir von der bekannten Struktur des Hexamethyldewarbenzols aus ⁴⁴. Hier ersetzten wir ein C-Atom durch ein Si-Atom und änderten alle betroffenen Bindungen entsprechend (d. h. auch,

a) und bemüht sich, jeden Winkel so nahe wie möglich am sp^2 -Winkel von 120° zu halten,

daß wir die mittlere Si-C-Bindung als "gedehnt" annahmen, fälschlicherweise, wie sich durch die Rechnung herausstellte). Die veränderten Winkel ergaben sich aus den veränderten Seitenlängen rechnerisch mit der zusätzlichen Annahme, daß sich der Winkel am größeren Silicium leichter, also energetisch weniger aufwendig, deformieren ließe als an den C-Atomen.

Die errechnete Geometrie des Silins bietet keine Überraschungen. Der Si-C-Abstand ist mit 1.72 Å durchaus vergleichbar mit den 1.40 Å im Benzol (vgl. Tabelle 4), was für ein delokalisiertes, also aromatisches π -Elektronensystem spricht. Die geringen Unterschiede zwischen C_1C_2 und C_2C_3 sind zwar auffällig, sollten aber zu keiner Überinterpretation verleiten. Beim Dewarsilin treten ganz "normale" Bindungsabstände auf, das ist besonders auffällig bei der mittleren Si-C₃-Bindung, die kaum länger ist als die beiden anderen Si-C-Bindungen. Beim Vergleich der für das Hexamethyl-Dewarbenzol vorliegenden experimentellen Daten mit den selbst errechneten Werten für Dewarbenzol (Tabelle 6) und Dewarsilin (vgl. B.1.5) zeigt sich jedoch, daß die Methylgruppen im vermessenen System die mittlere Bindung verlängern; denn die Dehnung ist im berechneten unsubstituierten Dewarbenzol erheblich geringer.

Tabelle 5 Vollständig optimierte Geometrien von 1 und 9

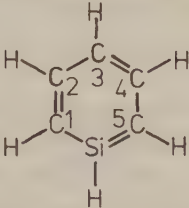
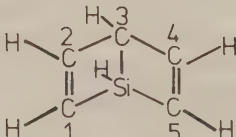
<u>Silin</u>^a (1)  <u>Dewarsilin</u>^b (9) 			
Parameter	MINDO/3	GAUSSIAN 70	GAUSSIAN 70
1. Bindungslängen (in Å)			
SiC ₁	1.753	1.720	1.845
C ₁ C ₂	1.401	1.380	1.322
C ₂ C ₃	1.411	1.406	1.550
SiC ₃	(3.099)	(3.042)	1.857
SiH	1.457	1.415	1.419
C ₁ H	1.113	1.077	1.082
C ₂ H	1.110	1.085	1.086
C ₃ H	1.108	1.079	1.084
2. Bindungswinkel (in Grad)			
C ₅ SiC ₁	106.07	108.32	113.22
SiC ₁ C ₂	120.87	119.27	93.17
C ₁ C ₂ C ₃	123.60	124.80	105.00
C ₂ C ₃ C ₄	125.02	123.54	113.22
C ₅ SiC ₃	-	-	76.12
SiC ₃ C ₄	-	-	85.71
C ₅ SiH	126.97	125.84	123.39
SiC ₁ H	120.00 (n.v.) ^d	123.53	138.90 ^C
C ₁ C ₂ H	120.00 (n.v.) ^d	118.53	129.03 ^C
C ₂ C ₃ H	117.49	118.23	123.39
C ₃ SiH	-	-	131.60
SiC ₃ H	-	-	131.75
a) Für Silin ergeben beide Rechnungsarten eine C_{2v}-Symmetrie mit allen 12 Atomen in einer Ebene b) Für Dewarsilin ergibt sich eine Spiegelebene durch die zentrale SiC₃-Bindung und die dazugehörigen H-Atome, jeweils vier schwere Atome einer Seite liegen in einer Ebene c) Dreht man das Dewarsilin so, daß das Silicium auf den Betrachter zu und nach oben steht, so sind die nach unten zeigenden vier Wasserstoffatome etwas aus der Viereckebenen nach unten abgeklappt, und zwar die vorderen um 4.30° und die hinteren um 3.23°. d) n.v. = nicht variiert			

Tabelle 6 Länge der Brückenbindung verschiedener Bicyclohexadiene

	Hexamethyl-Dewarbenzol ^a	Dewarbenzol ^b	Dewarsilin ^b
Brückenbindung	1.629	1.561	1.857
andere Einfachbindung	1.523	1.533	1.845
Vergleichswert: C-C bzw. Si-C im ungespannten Molekül	1.54		1.86
a) Werte aus Röntgen-Strukturanalyse ⁴⁴ b) Werte aus eigener GAUSSIAN 70 STO-3G-Rechnung			

1.4 Hinweise auf die Aromatizität von Silin

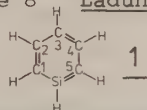
Eine Analyse der MO-Koeffizienten zeigt im STO-3G-Ausdruck für Silin dasselbe typische aromatische Muster wie für Benzol. Die Lage der Energieniveaus, ausgedrückt durch die Eigenwerte, welche das Programm liefert, ist im Silin nur wenig gestört.

Tabelle 7 MO-Schema für Benzol und Silin nach STO-3G

<u>BENZOL</u>		<u>SILIN</u>	
↑ Energie/a.u.			
_____+0.502		_____+0.493	
_____+0.268	_____+0.268	_____+0.287	_____+0.254
_____		_____	
_____ -0.279	_____ -0.279	_____ -0.276	_____ -0.199
_____ -0.455		_____ -0.413	

Allerdings liegt die Energie des höchsten besetzten MOs deutlich über der des Benzols, was auf geringere Resonanzstabilisierung hindeutet. Die π -MOs sind wie im Benzol über das ganze Ringgerüst aus schweren Atomen delokalisiert. Wie die Mulliken-Populationsanalyse (vgl. Tabelle 8) zeigt, ist die π -Elektronenverteilung einigermaßen gleichmäßig, mit jedoch einer etwas geringeren Elektronendichte am Silicium und - besonders bemerkenswert - der typischen Elektronendichteverteilung von substituierten Benzolen mit Auftreten von Ladung in ortho- und para-Stellung. Das σ -Gerüst zeigt eine deutlichere Polarisierung durch das weniger elektronegative Silicium als das π -Elektronensystem. Der Si-Wasserstoff ist hydridisch, die Si-C-Bindung weist deutlichen Ylid-Charakter auf, was auf eine hohe Reaktivität schließen läßt.

Tabelle 8 Ladungsverteilung im Silin (Mulliken-Populationsanalyse)^a



Atom	π	σ	$\pi + \sigma$	Δ^b	(Ladung) ^c
Si	0.83	12.45	13.28	+0.72	(-0.017)
C _{1, 5}	1.09	5.22	6.31	-0.31	(+0.028)
C _{2, 4}	0.97	5.08	6.05	-0.05	(+0.007)
C ₃	1.09	5.01	6.10	-0.10	(+0.019)
H _{Si}	-	1.13	-	-0.13	(+0.010)
H _{1, 5}	-	0.96	-	+0.04	(-0.022)
H _{2, 4}	-	0.95	-	+0.05	(-0.013)
H ₃	-	0.95	-	+0.05	(-0.010)

a) Alle Angaben (soweit nicht anders gekennzeichnet, berechnet nach STO-3G mit GAUSSIAN 70) in Anzahl Elektronen

b) Δ = Elektronenzahl des ungeladenen Atoms - ($\pi + \sigma$);
dieser Wert entspricht also der Partialladung

c) Partialladung, berechnet nach MINDO/3⁴³

Nur spaßeshalber seien in Tabelle 8 die Ergebnisse der MINDO/3-Rechnungen⁴³ angeführt, welche nicht nur in der Größe, sondern vor allem im Vorzeichen jeglichem chemischen Verständnis völlig widersprechen. Hier zeigen sich also deutliche Grenzen dieser Rechenmethode.

Nach den hier aufgeführten Ergebnissen ist die Aromatizität des Silins durchaus vergleichbar mit der des Benzols. Wesentlicher Unterschied und damit wohl Grund dafür, daß es bis jetzt noch nicht zu isolieren war, ist die starke Polarisierung seiner Si-C-Bindungen und die daraus resultierende hohe Reaktivität. Einen weiteren Hinweis für die Aromatizität des Silins liefert SCHLEGEL durch Vergleich der Differenzen von Isomerisierungsenergien bei der Umwandlung von Carbenen zu Doppelbindungssystemen³⁸. Er erhält daraus das Verhältnis der Resonanzenergien von Silin zu Benzol, nach diesen Rechnungen hat Silin 2/3 der Resonanzenergien des Benzols. Das ebenfalls von SCHLEGEL optimierte Triplett von Silin ist um 0.1703 a.u. (106.8 kcal/mol, 446.9 kJ/mol) energiereicher als das Singulett-Silin. Nach bisher vorliegenden ab initio-Rechnungen sollte Silin also alle Eigenschaften haben, die man für ein Benzolanalogon erwartet.

1.5 Silin: ein thermodynamisch stabiles Molekül

Das Ziel unserer Rechnungen war der Vergleich der Gesamtenergien von Silin mit Dewarsilin. Um vernünftige Vergleichswerte zu haben, mußten Benzol und Dewarbenzol mit der gleichen Methode ebenfalls optimiert werden. Zwar lagen schon Publikationen älterer ab initio-Rechnungen darüber vor, die Ergebnisse waren aber recht dürftig. Hier zeigte sich deutlich, daß nur Rechenergebnisse ein und desselben Programms verglichen werden können, selbst andere STO-3G-Rechnungen gaben stark abweichende Werte für die Gesamtenergie. Dewarbenzol war bisher noch nicht mit GAUSSIAN 70 berechnet worden. Unsere Ergebnisse sind sehr viel besser als alle bisher publizierten Werte⁴⁵.

Tabelle 9 Vergleich der Gesamtenergien von
C₆H₆- und C₆H₆Si-Systemen

System	Gesamtenergie/ a.u.	Stabilisierungsenergie des Monocyclus		
		a.u.	kcal/mol	kJ/mol
Benzol	-227.89140	0.12066	75.7 (ca. 60) ^a	316.7 (ca. 251) ^a
Dewarbenzol	-227.77074			
Silin	-476.04255	0.04704	29.5	123.5
Dewarsilin	-475.99551			

a) experimenteller Wert⁴⁴

Die Stabilisierungsenergie des Benzols im Vergleich zu Dewarbenzol stimmt mit 75.7 kcal/mol recht gut mit den experimentellen 60 kcal/mol überein. Selbst wenn wir die 29.5 kcal/mol für Silin im selben Verhältnis (also 60:75.7) reduzieren, so erhalten wir mit 23.6 kcal/mol (98.7 kJ/mol) doch einen erheblichen Stabilisierungsbetrag für den Monosilacyclus.

Eine intramolekulare Valenzisomerisierung - zumal in der Matrix bei tiefen Temperaturen - von 1 nach 9 ist nach diesen Ergebnissen also nicht zu erwarten. Dewarsilin liegt also immerhin deutlich günstiger als Dewarbenzol (relativ zum entsprechenden Monocyclus), was zum einen in der um 1/3 geringeren Resonanzstabilisierung des Silins, zum anderen in der längeren Si-C-Bindung begründet sein mag, die eine zentrale Brückenbindung im Sechsring leichter bewerkstelligen kann (und deshalb auch weniger gedehnt wird, wie die Rechnung zeigte, vgl. Tabelle 4). Die Mulliken-Populationsanalyse ergibt für Dewarsilin ein noch stärker positives Silicium als im Silin. Zum Vergleich sind in Abbildung 3 die Atomladungen aller vier berechneter Moleküle gegenübergestellt.

	<u>Benzol</u>	<u>Dewarbenzol</u>	<u>Silin</u>	<u>Dewarsilin</u>
Dipolmoment/ Debye	0.0	$7 \cdot 10^{-4}$	1.6	1.3

Abb. 3 Atomladungen und Dipolmomente

1.6 Diskussion der Ergebnisse

Die Rechnungen ergeben schon mit der Minimalbasis STO-3G derartig eindeutige Ergebnisse, daß von genaueren Rechnungen mit erweiterten Basissätzen keine grundsätzlich anderen Resultate zu erwarten sind. Lediglich eine Korrektur der Energiewerte um 10 oder 20 kJ/mol nach oben oder unten mögen derartige Rechnungen noch bringen, bei den großen zu diskutierenden Beträgen würde das kaum ins Gewicht fallen. Demnach sollte sich ein einmal erzeugtes

Silin nicht spontan in ein Dewarsilin umwandeln. Wenn wir auch keine Aussagen über die Aktivierungsenergie dieser Reaktion machen können, so ist doch der Monocyclus eindeutig der thermodynamisch stabilere. Die Analyse der MO-Schemata und der Elektronendichteverteilung ergibt, daß Silin ein echtes benzolähnliches System mit vergleichbaren Eigenschaften sein müßte. Besonders interessant versprechen in diesem Zusammenhange die spektroskopischen Befunde zu werden, vor allem das UV- und das PE-Spektrum. Da alle drei bisher vorliegenden theoretischen Arbeiten über Silin in puncto der Stabilität zur gleichen Aussage kommen - ein übrigens höchst seltener Fall bei theoretischen Berechnungen von unbekannten Molekülen! - sollte es schon mit dem Teufel zugehen, wenn eine Synthese nicht möglich wäre.

Die Ladungsverteilung im Silin mit einer fast Ylid-artigen Si-C-Bindung deutet einerseits auf seine hohe Reaktivität hin und erklärt vielleicht bisherige Mißerfolge der Syntheseveruche, andererseits gibt sie berechtigten Anlaß zu der Hoffnung, daß die geplante Silindimerisierung unter geeigneten Bedingungen wie beabsichtigt ablaufen sollte (vgl. A.3.3).

2 Optimierung der Silacyclohexadiensynthese

2.1 Copyrolyse von Hexachlordisilan mit Dicyclopentadien

Silylene - Verbindungen des zweiwertigen Siliciums - sind seit langem bekannt ⁴⁶. Analog zu Carbenen bilden sie mit Alkenen Silacyclopropane. Diese sind jedoch sehr instabil, Ringöffnung führt über radikalische Zwischenstufen zu Folgeprodukten ⁴⁷. Silylenaddition an Diene liefert Produkte, die formal durch eine 1,4-Addition entstanden sein könnten; plausibler erscheint ein Mechanismus über eine 1,2-Addition mit nachfolgender Ringöffnung und Umlagerung ⁴⁸. Carbocyclische Diene erfahren mit Silylenen eine Ringerweiterung, die formal einer Silyleninsertion in eine C-C-Bindung entspricht ³⁴. Cyclopentadien liefert mit verschiedenen Silylenen bei dieser Reaktion Silacyclohexadiene ^{28,34}.



Als Silylenquelle für diese Reaktion dient das entsprechende Disilan, welches thermisch in Silan und Silylen disproportioniert. Die für eine Copyrolyse zur leichteren Dosierung nötige Mischbarkeit der Reagenzien ist jedoch bei Hexachlordisilan und Cyclopentadien nicht gegeben, weil letzteres sofort beim Mischen exotherm polymerisiert. Da aber Dicyclopentadien oberhalb von 160°C wieder in die Monomeren spaltet und sich in jedem Verhältnis unersetzt mit Hexachlordisilan mischt, kann es für die bei hohen Temperaturen durchgeführte Pyrolyse ebenso eingesetzt werden.

Erste Versuche lieferten jedoch viele Nebenprodukte und nur geringe Ausbeuten an 1,1-Dichlor-1-sila cyclohexa-2,4-dien ³¹. In der Annahme, das Auftreten der Nebenprodukte sei durch die hohe Reaktionstemperatur von ca. 500°C begründet, wurde zunächst versucht, die Reaktion bei niedrigeren Temperaturen und in Lösung statt in der Gasphase durchzuführen. Geplant war eine Bombenrohr- oder Autoklavenreaktion.

Erste Versuche zeigten jedoch, daß monomeres Cyclopentadien auch in Verdünnung, dann aber langsamer, bei Zugabe von Si_2Cl_6 polymerisiert. Außerdem setzt die Disproportionierung von Si_2Cl_6 erst oberhalb von 450°C ein. Um mit dieser ansonsten günstigen Silylenquelle arbeiten zu können, mußte also die Gasphasenpyrolyse optimiert werden.

Dazu wurde zunächst eine Apparatur entwickelt, die es ermöglichte, das Reaktionsgemisch direkt in die heiße Zone des Pyrolyserohres einzuspritzen und das Produktgemisch unmittelbar nach Verlassen des Rohres bei -196°C aufzufangen. Molverhältnis, Reaktionstemperatur und Verweilzeit - letztere einstellbar über die Stärke des N_2 -Stromes - wurden über breite Bereiche variiert. Reines Dicyclopentadien lieferte bei ausreichend langen Verweilzeiten reines Monomeres bis 450°C ; ab da setzte leichte Zersetzung ein, die jedoch bis 550°C und Verweilzeiten bis 5 sec nur wenige Prozent ausmachte. Da Si_2Cl_6 erst oberhalb von 450°C Silylen abspaltet, mußten höhere Temperaturen gewählt werden. Bei Verweilzeiten von 2 bis 4 sec erwies sich schließlich $530-550^{\circ}\text{C}$ als die Temperatur mit der höchsten Ausbeute an Silacyclohexadien. Ein breites Spektrum von Nebenprodukten ließ sich jedoch bei keiner Temperatur vermeiden - im Gegensatz zur Pyrolyse von reinem Dicyclopentadien.

Dieser Befund läßt auf hochreaktive, vermutlich radikalische Zwischenstufen schließen, die zu einer Reaktionsverzweigung führten.

2.2 Trennung des Reaktionsgemisches

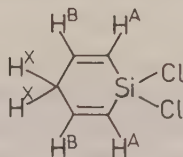
Im Laufe der Arbeit ist es gelungen, aus der Vielzahl der Produkte, die bei dieser Pyrolyse anfallen, die wesentlichen zu trennen und zu identifizieren. Ausgehend von kleineren Mengen Produktgemisch ist eine vollständige destillative Trennung nicht möglich. Zwar lassen sich die leichtflüchtigen Komponenten, wie monomeres Cyclopentadien und SiCl_4 , gut abdestillieren, aber alle folgenden Fraktionen der Vakuumdestillation enthalten stets Gemische von vier Verbindungen. Als Rückstand bleibt höhermolekulares, teils polymeres Material, in der Menge abhängig von den Trennbedingungen, weil die Komponenten nicht thermostabil sind. Dies ist auch der Grund, warum nicht bei höherem Druck - und damit größeren Siedepunktsdifferenzen der vier Substanzen - getrennt werden kann. Die Zersetzungsprodukte, vor allem Cyclopentadien, würden alle Fraktionen verunreinigen.

Gaschromatographisch war eine Trennung möglich, so daß die vier Substanzen eindeutig identifiziert werden konnten. Eine präparative gaschromatographische Trennung für größere Mengen erwies sich jedoch als ungünstig, da große Verluste auftraten. Bei den vier Komponenten handelte es sich, nach steigenden Siedepunkten geordnet; um nicht umgesetztes Si_2Cl_6 , um ebenfalls nicht umgesetztes oder durch anschließende Dimerisierung von Monomeren entstandenes Dicyclopentadien und um das gesuchte Produkt 10. Verbindung 10 ($\text{Kp}_{7,60}: 156^\circ\text{C}$ ³⁴) zersetzte sich oberhalb von 140°C deutlich, wobei monomeres Cyclopentadien frei wurde. Die vierte Komponente gab anfangs zu einigen Spekulationen Anlaß. Später wurde sie als das bisher unbekannte unkonjugierte Isomere 18 von 10 identifiziert, vgl. B.2.3. Das Auftreten von Dicyclopentadien als Verunreinigung konnte durch etwas längere Verweilzeiten und höheren Si_2Cl_6 -Anteil im Ausgangsgemisch verringert werden. Vor allem aber das sofortige Abdestillieren des leichtflüchtigen überschüssigen Cyclopentadiens aus dem Pyrolysat - um dessen Dimerisierung zu verhindern - war nötig, um reineres Produkt zu erhalten; destillativ war Dicyclopentadien nämlich nicht von den Silacyclen zu trennen. Si_2Cl_6 ließ sich bei größeren Ansätzen

weitgehend an der Drehbandkolonne abdestillieren, während die Isomeren destillativ nicht völlig rein darstellbar waren. Für alle Reaktionen ausgehend von 10 oder 18 konnten also nie ganz reine Verbindungen eingesetzt werden, die Hauptverunreinigungen waren aber bekannt.

2.3 1,1-Dichlor-1-silacyclohexa-2,5-dien (18)

Während bei der Addition von Dimethylsilylen an Cyclopentadien beide möglichen Isomere von 1,1-Dimethyl-1-silacyclohexadien entstehen, resultiert nach GASPAR bei der Reaktion mit Dihydrido-silylen und Dichlorsilylen nur das konjugierte Isomere ²⁸. Der Autor diskutiert einen Reaktionsverlauf, vgl. B.2.4, bei dem stets beide Isomere gebildet werden, sekundäre Prozesse aber nur in der Dimethylreihe auch beide überleben lassen. Im Gegensatz zu diesem Befund haben wir bei unseren Pyrolysen stets auch das unkonjugierte 1,1-Dichlor-1-silacyclohexa-2,5-dien als ein Produkt von bemerkenswerter Stabilität gefunden.



18

Verbindung 18 entsteht bei der Synthese etwa im Verhältnis 1:3 mit dem thermodynamisch stabileren konjugierten Isomeren (10); das Verhältnis ist nicht konstant, sondern scheint von den Reaktionsbedingungen abhängig zu sein. Die spektralen Daten bestätigen die Struktur von 18.

Tabelle 10 Spektrale Daten von 18

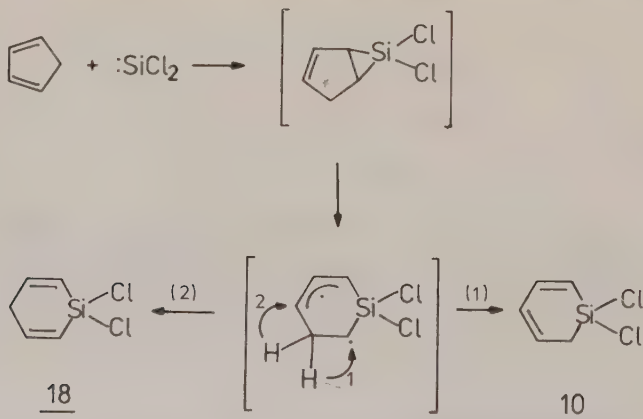
Molpeak (hochaufgelöst)	gef. 163.9615 ber. 163.96158	für C ₅ H ₆ Cl ₂ Si
UV-Maximum	Endabsorption ab 230 nm	
¹ H-NMR	δ = 2.92 m (H ^X), 5.67-6.05 m (H ^A), 6.40-6.90 m (H ^B)	

Weitere Bestätigung erfährt diese Struktur im Vergleich mit Literaturdaten der bekannten Dimethylverbindung ^{28,49} und durch Derivatisierung zum 1,1-Dihydrogen-1-silacyclohexa-2,5-dien (8) mittels LiAlH_4 , vgl. B.3.2.3.

2.4 Diskussion der Ergebnisse

Das für alle weiteren Synthesen als Ausgangsmaterial dienende 1,1-Dichlor-1-silacyclohexa-2,4-dien (10) ließ sich nach der Optimierung der Pyrolyse im 10 g-Maßstab in ausreichender Reinheit darstellen. Als neuer möglicher Vorläufer für Siline war das andere Isomere 18 hinzugekommen, mit dem auch der Weg über 1.4-Eliminierungen zum Silin beschriftet werden könnte.

Wie schon erwähnt (vgl. A.2.2), diskutierte GASPAR eine 1.4- H_2 -Eliminierung zu Silin als Grund für das Nichtauftreten des unkonjugierten Isomeren bei der Dihydrogensilylenaddition an Cyclopentadien (vgl. aber B.5.2) ²⁸. Dennoch spricht gerade das Auftreten von 18 für den bei GASPAR formulierten Mechanismus, der das Auftreten von radikalischen Zwischenstufen fordert.

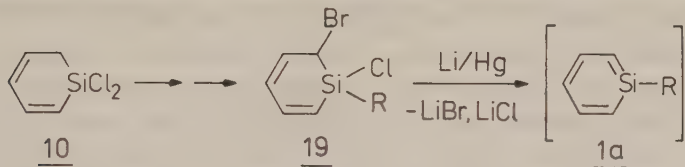


Die radikalische Zwischenstufe würde auch die große Anzahl an - nicht näher aufgeklärten - Nebenprodukten erklären, die bei der Copyrolyse leider nicht zu vermeiden sind.

3 Reaktionen mit 1,1-Dichlor-1-silacyclohexadienen

3.1 Versuche zur Funktionalisierung der Silacyclohexadiene in α -Stellung zum Silicium

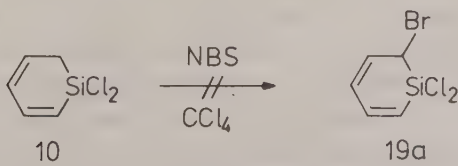
Gemäß des Synthesekonzeptes (vgl. A.3.3) war es Ziel dieser Versuchsreihe, vicinale Dihalogenide herzustellen, die durch Dehalogenierung mittels Lithiumamalgam in intermediäre Siline übergeführt werden sollten. Parallel zu den Versuchen zur



Monofunktionalisierung am Silicium mit metallorganischen Reagenzien (vgl. B.3.1+2) wurden erste Vorversuche zur Einführung eines Broms in α -Stellung zum Silicium schon mit dem Ausgangsmolekül gemacht, obwohl es zur endgültigen Synthese von **19** sicher besser ist, zuerst den Rest R einzuführen.

3.1.1 Reaktion mit NBS

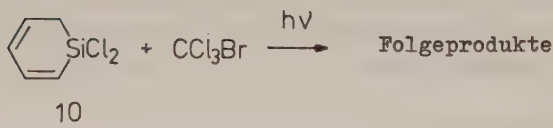
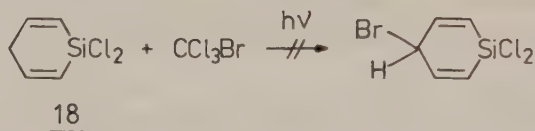
Nach gängigen Literaturmethoden wurde versucht, zunächst im NMR-Rohr und dann im Grammaßstab, eine Allylbromierung von **10** durchzuführen⁵⁰. Die NMR-Rohr-Versuche ließen noch Hoffnung zu, die genauere Analyse des größeren Ansatzes zeigte jedoch, daß sich das Ausgangsmaterial kaum umsetzte und das gewünschte Produkt (**19a**) nicht entstanden war. Dies deckt sich mit den Erfahrungen mit dem Carbocyclus Cyclohexa-1,3-dien, der durch NBS nicht angegriffen wird⁵¹. Dagegen wird das siliciumfreie 1,4-Isomere monobromiert, wenn auch dieses Monobromaddukt sofort weiterreagiert. Mit **18** wurde diese Reaktion jedoch mangels Ausgangssubstanz nicht durchgeführt.



3.1.2 Reaktion mit CCl_3Br

Auf der Suche nach anderen Allylbromierungsreagenzien wurde auch die photochemische Bromierung mit CCl_3Br versucht ⁵².

In Vorversuchen wurden beide Isomere im NMR-Rohr mit CCl_3Br als Lösungsmittel mit einer Hg-Höchst-Drucklampe bestrahlt. Unter diesen Bedingungen erwies sich 18 als photostabil, wurde aber auch nicht bromiert, während 10 sich in nicht aufgeklärte, unübersichtliche Folgeprodukte umwandelte. In Blindversuchen zeigte sich, daß 10 auch in Abwesenheit von CCl_3Br nicht photostabil ist.



Ein Vergleich der UV-Spektren der Reaktanden mit dem Emissionsspektrum der Lampe machte klar, daß hier besser nur in einem schmalen Bereich um 240 nm belichtet werden sollte. Da aber schon 18 in entsprechenden Vorversuchen nicht bromiert wurde, obwohl es leichter reagieren sollte, wurden Belichtungen von 10 mit dem Monochromator nicht unternommen.

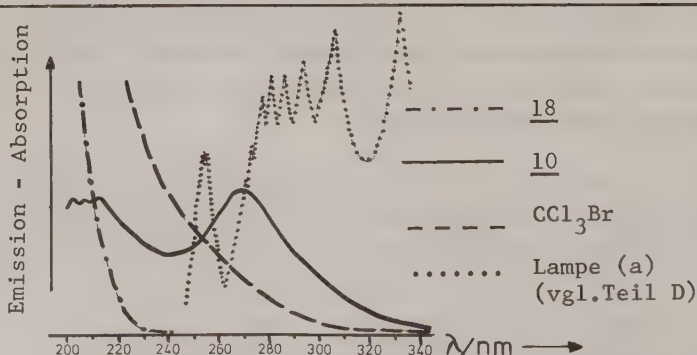
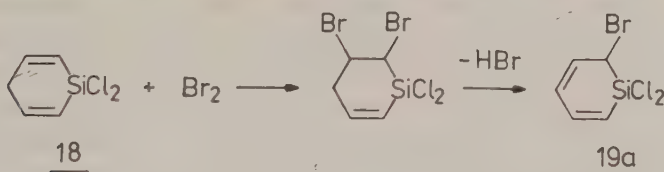


Abb. 4 Vergleich der UV-Emission der Lampe (a) mit der UV-Absorption der Reaktanden

3.1.3 Diskussion der Ergebnisse

Nach diesen wenig ermutigenden Vorversuchen wurden alle weiteren Experimente in Richtung auf die Bromierung am Ring hintangestellt. Zunächst sollten andere Wege als die vicinale Dehalogenierung zur Erzeugung eines intermediären Silins getestet werden, zumal auch die für diesen Weg notwendige Monofunktionalisierung am Silicium zu diesem Zeitpunkt noch nicht durchgeführt werden konnte.

Es soll an dieser Stelle ein sehr aussichtsreicher Weg zu ringbromierten Silacyclohexadienen jedoch nicht unerwähnt bleiben. Die Probleme mit einer gezielten Allylbromierung lassen sich umgehen durch eine Bromaddition an eine Doppelbindung. Nachfolgende Abspaltung von nur einem Mol HBr sollte ein Brom am Ring hinterlassen, während die Abspaltung beider Mole HBr gleich intermediäres Silin liefern könnte. Ausgehend von 18 sollte auf diesem Wege als einziges Produkt das gewünschte α -Bromaddukt 19a entstehen. Auch für diesen Weg erschien es jedoch sinnvoll,



zunächst eine Alkylgruppe am Silicium einzuführen. Daher wurde zunächst nur die Monofunktionalisierung weiter verfolgt.

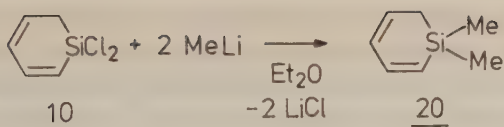
3.2 Versuche zur Derivatisierung am Silicium

Nicht nur für die Dehalogenierungsvorstufen, sondern auch für die Verbindungen, die mittels Dehydrohalogenierung (vgl. B.5.1) zum Silin führen sollten, ist es notwendig, daß der Rest R im ersten Reaktionsschritt eingeführt wird, weil das reaktive Chlor sonst unerwünschte Nebenreaktionen eingeht. Eines der beiden Chloratome am Silicium muß also durch einen inerten Rest ersetzt werden, am besten eine Methylgruppe oder einen anderen Alkylrest - evtl. hat ein sperriger Rest sogar bezüglich der Stabilisierung des Silins seine Vorteile - oder auch einen

Phenylrest, der jedoch weniger gut geeignet ist, da sich Siliciumsubstituenten am Aromaten leicht elektrophil abspalten lassen. Die normale Methode zur Si-C-Verknüpfung bei gezielten Synthesen ist die Umsetzung von Magnesium- oder Lithiumalkylen mit Siliciumhalogeniden⁵³. Aber auch Alkoxygruppen, selbst Wasserstoff und einige andere nukleophile Substituenten am Silicium, lassen sich durch metallorganische Reagenzien verdrängen, wenn sie auch geringere Reaktivität zeigen als die Halogenide. Daher wurde die Monofunktionalisierung am Silicium zuerst direkt mit den Dihalogeniden und Metallalkylen versucht. Nach dem Scheitern dieser Versuche sollte durch Umsetzung mit anderen Nukleophilen eine Gemischt-funktionalisierung am Silicium erreicht werden, mit dem Ziel, die unterschiedlichen Reaktivitäten für eine nachfolgende Monoalkylierung auszunutzen.

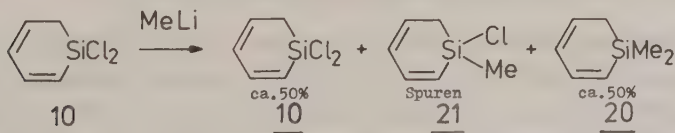
3.2.1 Umsetzungen mit lithiumorganischen Reagenzien

Um möglichst schonende Bedingungen für die Reaktion wählen zu können, wurden die Alkylierungsversuche mit Methyllithium begonnen. Anfangsprobleme bei Vorversuchen in kleinem Maßstab mit weniger reinen Fraktionen von 10 ließen sich später erklären. Diese Fraktionen waren durch eine Reihe SiCl-haltiger Verbindungen vor allem aber durch Si₂Cl₆ verunreinigt. Diese reagierten vorzugsweise mit dem Methyllithium und führten zu einem unübersichtlichen Produktgemisch. Ein weiteres Problem stellte die Hydrolyseempfindlichkeit aller SiCl-haltigen Verbindungen dar. Da wegen der aufwendigen und teuren Synthese des reinen 10 stets nur sehr kleine Mengen umgesetzt wurden und auch nur, wo möglich, ziemlich unreines Material, stellten sich nach jeder Reaktion stets schwierige analytische Probleme. Eine Trennung war aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit meist nur destillativ möglich oder bei kleinen Mengen gaschromatographisch. Letzteres war meist sehr zeitraubend (vgl. Teil D). Daher wurde bei den Versuchen angestrebt, anhand der NMR-Spektren gültige Aussagen über Art und Maß der Umsetzung zu erhalten. Meist ließen die chemischen Verschiebungen der Methylenprotonen der verschiedenen Silacyclohexadiene Aussagen über die Substitution am Silicium zu. Im Falle der Methylverbindungen mußte als Vergleichssubstanz die Dimethylverbindung 20 synthetisiert werden.



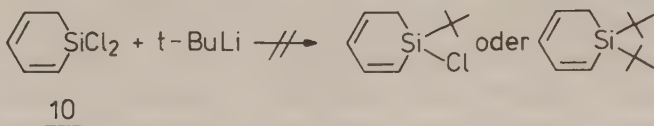
1,1-Dimethyl-1-silacyclohexa-2,4-dien wurde aus 10 durch Zugabe eines Überschusses an Methylolithium dargestellt und anhand seiner spektralen Daten im Vergleich zu Literaturwerten identifiziert ²⁶.

Die Dichlorverbindung 10 hat für die Methylengruppe im NMR-Spektrum ein scharfes Dublett bei $\delta = 2.15$, die Dimethylverbindung 20 bei 1.50. Für die Methylchlorverbindung (21) wird ein Signal etwa in der Mitte dieser beiden erwartet. Dieser hier angenommene additive bzw. subtraktive lineare Substituenteneinfluß der Reste am Silicium auf die chemische Verschiebung der benachbarten Methylengruppe konnte stets beobachtet und später auch durch andere analytische Methoden verifiziert werden (vgl. B.4.3). Durch diese Sonde im Molekül war es möglich, kleine Reaktionsansätze, die zur Optimierung der Reaktionsbedingungen nötig waren, schnell zu untersuchen. Es ließen sich jedoch nie größere Mengen von Methylchorsilacyclohexadien (21) nachweisen, stets entstand gleich die Dimethylverbindung. Bei genau äquimolaren Ansätzen wurde die Hälfte von 10 zu 20 umgesetzt; auch eine Variation der Reaktionsbedingungen in weiten Bereichen änderte nichts an diesem Befund.



Augenscheinlich ist 21 gegenüber MeLi entschieden reaktiver als 10. Vermutlich desaktivieren die Chloratome durch ihre freien Elektronenpaare das Silicium, indem sie durch Rückbindung die Ladungsdichte am Silicium erhöhen; daher ist eine Verbindung mit weniger Chloratomen reaktiver. Es könnte jedoch möglich sein, daß durch Einführung eines sperrigen Substituenten dieser

Reaktivitätsunterschied wieder wettgemacht wird. Dies trifft zu für den entsprechenden gesättigten Vierring, wie eine neuere Arbeit zeigt ⁵⁴. 1,1-Dichlor-1-silacyclobutan ergibt mit hoher Ausbeute 1-t-Butyl-1-chlor-1-silacyclobutan. Erst nach längerem Erhitzen am Rückfluß entsteht das vollständig alkylierte Produkt. Bei der Durchführung der analogen Reaktion mit 10 ergab sich ein nicht weiter identifiziertes Produktgemisch, dem jegliche olefinischen Signale im NMR-Spektrum fehlten. Daher muß angenommen werden, daß das Ringsystem bei dieser Reaktion völlig zerstört wird.



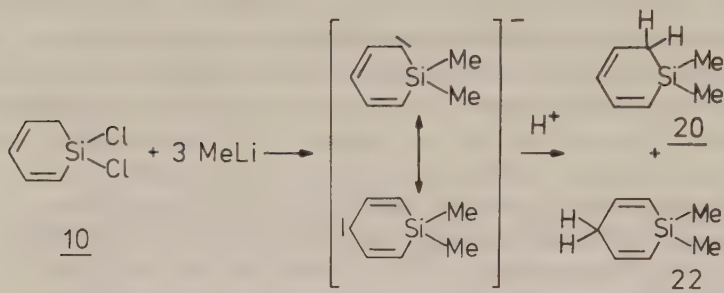
Während Dichlorbenzosilepin - also auch ein ungesättigter Silacyclus - sich mit Phenyllithium stufenweise umsetzen läßt ²⁰, gelang es nicht, diese Reaktion auf unseren Silacyclus zu übertragen. Auf dieses besondere Verhalten der Silacyclohexadiene gegenüber metallorganischen Verbindungen soll am Ende des nächsten Abschnitts näher eingegangen werden (vgl. B.3.2.2). Da sich bei den hier beschriebenen Versuchen lithiumorganische Verbindungen als ungeeignet für die Monofunktionalisierung erwiesen hatten, sollten zum gleichen Zwecke magnesiumorganische Verbindungen untersucht werden.

3.2.2 Umsetzungen mit magnesiumorganischen Reagenzien

Da unsere gewünschten Endprodukte noch ein hydrolysierbares Chlor am Silicium haben sollten, mußte auf die wäßrige Standardmethode zur Aufarbeitung von Grignardreaktionsansätzen verzichtet werden. Wiederum am gesättigten Silacyclobutansystem konnte jedoch die Dichlorverbindung mit Mesitylmagnesiumbromid gezielt stufenweise sowohl in die Mono- als auch in die Dimesitylverbindung überführt werden ⁵⁴.

Eigene Experimente zur Monoalkylierung von 10 mit Methyl-, Isopropyl-, t-Butyl- und Phenylmagnesiumbromid führten nicht zu den gewünschten Produkten. Entweder, wie im Fall von Methyl-

Mit einem Überschuß an Alkylierungsreagens werden die beiden Chloratome trotz der Anionisierung substituiert und beim wäßrigen Aufarbeiten wird der Ring wieder protoniert.



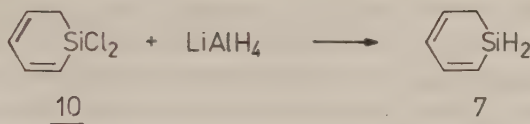
Am Beispiel der Reaktion mit Methyllithium ließ sich zeigen, daß hierbei sich tatsächlich ein Gemisch beider isomerer Silacyclohexadiene bildet, obwohl von fast reinem konjugiertem Dichlorid (10) ausgegangen wurde. Ähnliche Isomerisierungen an Silacyclohexadienen sind in der Literatur beschrieben worden ¹⁹.

3.2.3 Hydrierung mit LiAlH₄

Weitere Versuche zur Monofunktionalisierung der Silacyclohexadiene sollten von den weniger reaktiven hydrierten Verbindungen ausgehen.

Chlorsiliciumverbindungen lassen sich mit LiAlH₄ glatt und fast quantitativ in die entsprechenden Hydrogenverbindungen überführen ^{56,57}. Da Siliciumwasserstoffverbindungen nicht sehr hydrolysestabil sind - vor allem im sauren oder basischen Medium werden sie schnell hydrolysiert ⁵⁶ -, ist es ratsam, sie aus dem Produktgemisch destillativ abzutrennen und nicht wäßrig aufzuarbeiten. Zur leichteren Abtrennung wählt man ein Lösungsmittel,

das sich in seinem Siedepunkt möglichst von dem erwarteten Silan unterscheidet. Diethylether eignet sich bei weitem am besten. Da das erwartete Silacyclohexadien etwa bei 100°C sieden sollte, wurden alle Hydrierungen in Et₂O durchgeführt. Trotz der relativ großen Siedepunktdifferenz ließ sich der Ether von kleinen Ansätzen nur gaschromatographisch abtrennen. Aufgrund seiner spektralen Daten und im Vergleich mit den Literaturangaben²⁸ ließ sich 1-Silacyclohexa-2,4-dien (7) eindeutig identifizieren.



Den endgültigen Strukturbeweis für das unkonjugierte Isomere 18 lieferte dessen Hydrierung zu dem bisher noch unbekannten 1-Silacyclohexa-2,5-dien (8).

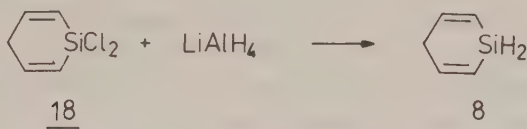
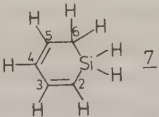
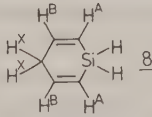
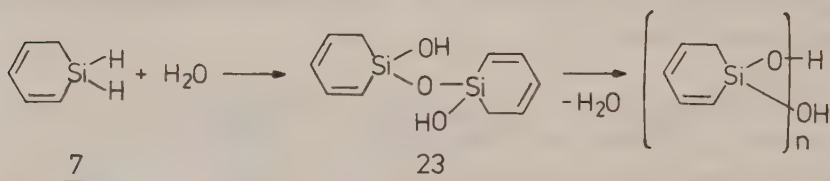


Tabelle 11 Spektrale Daten der 1-Silacyclohexadiene (7 u. 8)

		
Summenformel	C ₅ H ₈ Si	C ₅ H ₈ Si
Molpeak	gef. 96.0396	gef. 96.0394
(hochaufgelöst)	ber. 96.03953	ber. 96.03953
UV-Maxima	262 nm (ε = 4890)	Endabs. ab 230 nm
¹ H-NMR/δ	3.87-4.13 t (H ^{S1}) 1.47-1.73 m (H ⁶) 6.45-6.87 m (H ³) 5.55-5.95 m (H ^{2,4,5})	3.97-4.17 m (H ^{S1}) 2.73-3.20 m (H ^X) 5.53-5.93 m (H ^A) 6.53-6.90 m (H ^B)

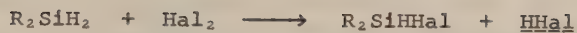
Um genauere Informationen über die Reaktivität der Silacyclohexadiene zu erhalten, vor allem um deren Synthese zu vereinfachen, wurden Tests im NMR-Rohr auf die Beständigkeit gegenüber verschiedenen Reagenzien gemacht. Dabei zeigte sich, daß 7 überraschenderweise mit Methanol oder Wasser innerhalb von 5 Minuten bei Raumtemperatur kaum reagierte, während es mit verdünnten Laugen oder Säuren sofort zerstört wurde. Dieser Befund gab Anlaß zu einer Synthese mit wäßriger Aufarbeitung. So ließ sich zwar schnell und ohne GC-Trennung ein etherfreies Produkt darstellen, jedoch war die Ausbeute durch Hydrolyseverluste doch sehr gering. Außerdem konnten einige Hydrolyseprodukte isoliert werden, deren eindeutige Identifizierung jedoch nicht gelang, da sie nicht einheitlich und nicht stabil waren, sondern unter Wasserabspaltung zu höherpolymeren Siloxanen kondensierten.



Ein weißes Pulver konnte isoliert werden, das im Massenspektrum als M^+ -Peak 238 hatte, mit den richtigen Isotopenpeaks für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Si}_2\text{O}_3$, so daß dieser Substanz evtl. die Struktur 23 zugeordnet werden könnte. Da solche Hydrolyseprodukte für weitere Synthesen nicht von Interesse waren, wurden sie nicht weiter verfolgt und die Struktur von 23 auch nicht völlig abgeklärt.

Die Massenspektren der Verbindungen 7 und 8 waren fast identisch und zeigten deutliche Silinpeaks (vgl. B.4.4). Dies gab Anlaß zu Dehydrierungsversuchen (vgl. B.5.2).

Auch die Einführung verschieden reaktiver Reste am Silicium sollte ausgehend von den leicht zugänglichen Silacyclen 7 und 8 versucht werden. Das stufenweise erfolgende Ersetzen von Wasserstoffen durch Halogenatome mittels der elementaren Halogene ist eine seit langem bekannte Reaktion ^{53,56}.

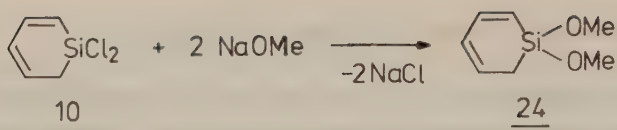


Die bei dieser Reaktion freiwerdende Halogenwasserstoffsäure wird jedoch sofort unsere Silacyclen zerstören, aber auch eine vorher zugesetzte Base wird mit dem Ausgangsprodukt reagieren. Dazu besteht die Gefahr der Addition an das Doppelbindungssystem. Schon Vorversuche bestätigten diese negativen Erwartungen, diese Versuchsreihe wurde daher nicht weiter verfolgt.

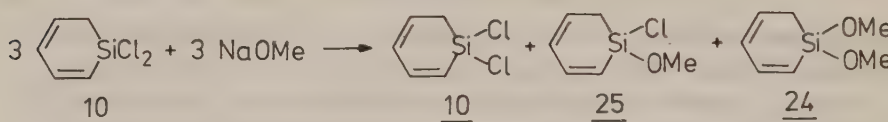
3.2.4 Umsetzungen mit Alkalialkoholaten

Aufgrund der großen Bildungstendenz der Silicium-Sauerstoff-Bindung lassen sich Alkoxide und Phenoxide von Siliciumverbindungen leicht auf die verschiedensten Weisen darstellen⁵³. Mit Siliciumhalogeniden reagieren schon die reinen primären Alkohole, allerdings unter Freisetzung von Halogenwasserstoffsäure. Die für unsere Zwecke ungewünschte Säure wird vermieden bei Zugabe von Basen, Arbeiten mit Orthoestern oder, indem man die Alkoholate einsetzt. Alkalisalze von Alkoholen sind zudem die reaktivsten Reagenzien, mit denen man auch mit weniger reaktiven Alkoholen sterisch anspruchsvolle Siloxane synthetisieren kann. Sie werden normalerweise in dem jeweiligen Alkohol eingesetzt. Diese Methode war im vorliegenden Falle zur Monofunktionalisierung nicht geeignet, der Alkohol hätte selbst weiterreagiert und zudem Salzsäure freigesetzt. Vorlage von trockenem, alkoholfreiem Alkalisalz des Alkohols, in Diethylether suspendiert, Zugabe des Dichlorids bei tiefen Temperaturen und langsames Aufwärmen bis zum Einsetzen der Reaktion stellte sich schließlich als die optimale Methode zur schonenden Alkoxylierung der Silacyclen heraus. Wichtig war es hierbei, die Temperatur so niedrig wie möglich zu halten, um Nebenreaktionen wie die basenkatalysierte Ringöffnung oder Polymerisation der Silacyclen so weit wie möglich zu unterdrücken.

Ziel dieser Versuchsreihe war die Synthese eines Alkoxy-chlor-silacyclohexadiens, um die unterschiedliche Reaktivität der beiden funktionellen Substituenten am Silicium für weitere Synthesen auszunutzen. Als NMR-Vergleichssubstanz wurde zunächst 1,1-Dimethoxy-1-silacyclohexa-2,4-dien (24) synthetisiert. Die Verbindung 24 konnte aufgrund ihrer spektralen Daten (vgl. Tabelle 12) eindeutig identifiziert werden. Zugabe von äquimolaren Mengen

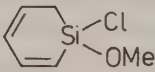
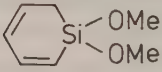


10 zu NaOMe ergab jedoch nicht, wie erhofft, überwiegend 1-Chlor-1-methoxy-1-silacyclohexa-2,4-dien (25), sondern ein Gemisch von 10, 25 und 24. Die Reaktionsbedingungen wurden über weite Bereiche variiert, das beste Verhältnis der drei Produkte blieb aber 1:1:1.



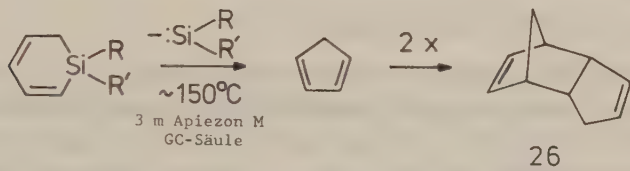
Auch gemeinsames Erhitzen von äquimolaren Mengen 10 und 24 auf ca. 140°C im Bombenrohr ergab diese drei Verbindungen im gleichen Verhältnis. Es blieb also stets ein Trennproblem, was in diesem Falle besonders unangenehm war, da eine Methoxygruppe und ein Chloratom etwa den gleichen Einfluß auf den Siedepunkt ausüben.

Tabelle 12 Spektrale Daten von 25 und 24

	 <u>25</u>	 <u>24</u>
Summenformel	C ₆ H ₉ ClOSi	C ₇ H ₁₂ O ₂ Si
Molpeak (hochaufgelöst)	gef. 160.0110 ber. 160.0111	gef. 156.0602 ber. 156.0605
¹ H-NMR/∫ -OCH ₃ H ⁶ H ³ H ^{2,4,5}	3.50 s 1.82 d 6.57-7.00 m 5.57-5.98 m	3.33 s 1.48 d

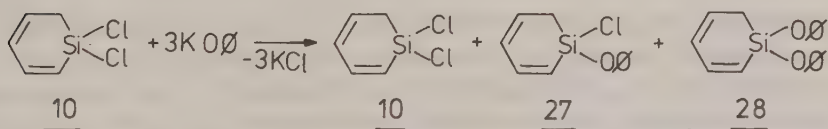
Für eine destillative Trennung war nicht genügend Substanz vorhanden, eine präparative gaschromatographische Trennung der drei Silacyclen war nicht möglich, da sie sich auf der

Säule in Form einer Retroreaktion ihrer Bildung aus Silylenen und Cyclopentadien zersetzten. Das Dicyclopentadien 26 wurde massen- und NMR-spektroskopisch nachgewiesen. Die spektro-



pischen Daten von 25 konnten nur durch Subtraktion der Peaks der rein darstellbaren Verbindungen 10 und 24 bestimmt werden.

Konsequenterweise hätte sich hier eine längere Versuchsreihe anschließen müssen, mit dem Ziel, durch sterische Einflüsse - also mit sterisch anspruchsvolleren Alkoxyresten - das Monoaddukt zu begünstigen. Da jedoch die zur gleichen Zeit durchgeführten Reaktionen mit Natriumacetat (vgl. B.3.2.6) entschieden bessere Perspektiven zeigten, wurde das Verhalten gegenüber Alkoholen lediglich durch zwei weitere Vorversuche getestet. Hierbei wurden analoge Umsetzungen wie mit Natriummethylat mit Kaliumtertiärbutylat und Kaliumphenolat durchgeführt. Während KOT-Bu weniger als Nucleophil sondern eher als Base (vgl. B.3.2.2) mit 10 reagierte, zeigte KOØ sehr ähnliche Reaktivität wie NaOMe und führte auch zu einem entsprechenden Produktgemisch, das nicht weiter isoliert und getrennt wurde.



Die Reaktivität der Alkoxy-silacyclohexadiene entspricht den Erwartungen. Die Dimethoxy-Verbindung (24) als typischer Vertreter ist ähnlich thermostabil wie das Dichlorid (10), aber wesentlich weniger reaktiv gegenüber Nucleophilen. Dennoch ist sie hydrolyseempfindlich, wenn auch bei ihrer

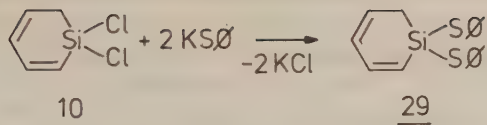
Hydrolyse keine Salzsäure frei wird und so der Sechsring bei dieser Reaktion erhalten bleibt. Die bei der Hydrolyse in großer Zahl entstehenden oligo- und polymeren Siloxane wurden nicht weiter untersucht.

3.2.5 Umsetzungen mit Thioalkoholaten

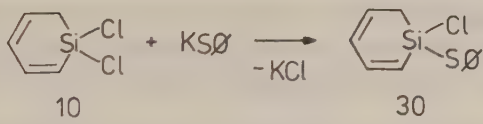
Die Si-S-Bindung ist schwächer als die Si-O-Bindung. Dies erscheint zunächst verwunderlich, denn Schwefel steht in derselben Periode wie Silicium, seine freien Elektronenpaare liegen in 3p-Orbitalen und sollten leichter als die des Sauerstoffs mit den leeren 3d-Orbitalen des Siliciums rückbinden können. Aufgrund des größeren Abstandes der beiden Atome kommt aber diese Rückbindung nicht so stark zum Zuge. Ähnliche Gründe wie für die Schwäche der Si-C-Doppelbindung lassen sich also auch für die geringe Stärke der Si-S-Bindung im Vergleich zur entsprechenden Sauerstoffbindung anführen.

Diese Unterschiede liefern zwei Gründe an die Hand, anstelle der Alkoholate die Versuche von B.3.2.4 mit den entsprechenden Schwefelverbindungen zu wiederholen. Zum einen resultiert aus der geringeren Bindungsstärke auch eine geringere Bildungstendenz, die wiederum eine größere Selektivität bei sonst gleichen Bedingungen zur Folge hat, und damit eventuell ein möglicher Weg zu monofunktionalisierten Silacyclohexadienen. Zum anderen - mit Hinblick auf die thermolytische Erzeugung von Silinen (vgl. B.5.4) - sollte die Si-S-Bindung thermolabiler und vielleicht sogar photolabil sein. Die entsprechenden Silacyclohexadiene sollten also unter mildereren Bedingungen Zugang zum Silin bieten.

Zur leichteren NMR-spektroskopischen Verfolgung der Experimente wurde Thiophenol eingesetzt; dessen Kaliumsalz eignete sich gut für Reaktionen analog zu denen mit Natriummethylat. Die Umsetzung der doppelt molaren Menge Kaliumthiophenolat mit 10 lieferte fast quantitativ 1,1-Dithiophenoxy-1-silacyclohexa-2,4-dien (29), eine Verbindung, die zunächst nur als NMR-Vergleichssubstanz für das eigentliche Wunschemolekül, nämlich 1-Chlor-1-thiophenoxy-1-silacyclohexa-2,4-dien (30), dienen sollte.

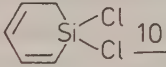
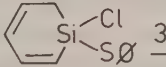
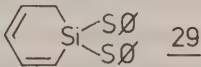


Wie erwartet, lieferte ein gleichmolarer Ansatz das gemischt funktionalisierte Silacyclohexadien 30.



Damit war zwar ein wesentliches Zwischenergebnis der Syntheseplanung (vgl. A.3.3) erreicht. Leider führte es nicht weiter, denn die Si-S-Bindung war sehr reaktiv, durchaus vergleichbar mit der Si-Cl-Bindung. Daher führten Umsetzungen mit 30 zu ähnlichen Gemischen wie Reaktionen mit 10, ein Vorteil war also nicht erzielt worden.

Tabelle 13 Spektrale Daten von 30 und 29 (und zum Vergleich von 10)

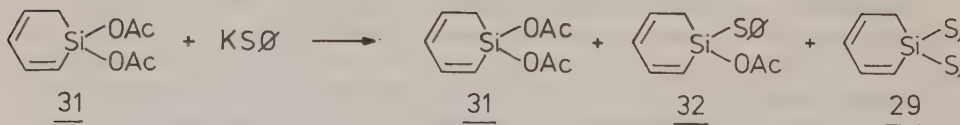
	 <u>10</u>	 <u>30</u>	 <u>29</u>
Summenformel	C ₆ H ₆ Cl ₂ Si	C ₁₁ H ₁₁ ClSSi	C ₁₇ H ₁₆ S ₂ Si
Molpeak (hochaufgelöst)	gef. 163.9616 ber. 163.96158	gef. 238.0040 ber. 238.00393	gef. --- ber. 312.04627
¹ H-NMR/δ			
-Sø	-	6.90-7.47 m	7.10-7.57 m
H ⁶	2.15 d	1.92 d	1.80 d
H ³	6.74-7.00 m	6.43-t.v. ^{a)} m	6.50-6.87 m
H ^{2,4,5}	5.92-6.22 m	5.67-6.00 m	5.63-6.00 m
a) t.v. = teilweise verdeckt durch -Sø-Signale			

Im Verlauf der Arbeit waren wir vom Konzept der Einführung eines Alkylsubstituenten abgekommen (vgl. B.3.3). Aufgrund von Überlegungen, die anhand der Diskussion der Massenspektren angestellt wurden (vgl. B.4.1), waren andere Substituenten als Alkylreste viel besser geeignet, Siline zu stabilisieren. Neues

Synthesekonzept wurde die thermolytische Erzeugung von Silin in der Gasphase. Dazu war ein thermisch abspaltbarer und ein das entstehende Silin stabilisierender Substituent am Silicium vonnöten.

Die Schwefelsubstituenten wurden auf beide Eigenschaften hin untersucht (vgl. B.4.2 und B.5). Die Thiophenoxyreste erwiesen sich als thermisch so leicht abspaltbar, daß die stabilisierende Wirkung eines noch am Ring stehenden Substituenten überhaupt nicht zum Tragen kommen konnte. Verbindung 29 beispielsweise verliert im Massenspektrometer seine Thiophenoxyreste so leicht, daß weder ein Molpeak noch ein Thiophenoxylin-Peak auftreten.

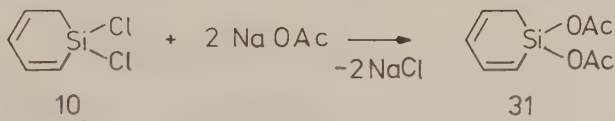
Da andererseits Substituenten der Form -OR am Silicium das Silin zu stabilisieren scheinen (vgl. B.4.4), sollten Silacyclohexadiene mit einem Schwefel- und einem Sauerstoffs substituenten am Silicium synthetisiert werden. Alle Versuche, nur das Chlor in Verbindung 30 durch sauerstoffhaltige Reste zu ersetzen, schlugen fehl (siehe auch oben). Auch die Umsetzung von 1,1-Dimethoxy-1-silacyclohexa-2,4-dien (24) mit Kaliumthiophenolat lieferte nicht 1-Methoxy-1-thiophenoxy-1-silacyclohexa-2,4-dien, sondern führte zur Spaltung des Ringes. Dagegen wurde bei der Umsetzung von äquimolaren Mengen Diacetoxysilacyclohexadien (31) (vgl. B.3.2.6) mit Kaliumthiophenolat ein Gemisch der Verbindungen 31, 29 und des gesuchten 1-Acetoxy-1-thiophenoxy-1-silacyclohexa-2,4-diens (32) erhalten.



Schon das Massenspektrum dieses Reaktionsgemisches (vgl. B.4.2) zeigte, daß Verbindung 32 keinen wesentlichen Vorteil gegenüber dem Diacetat (31) aufwies. Da die Aufarbeitung des Gemisches und Reinigung von 32 wegen der Labilität der Si-S-Bindung sehr kompliziert zu werden versprach, wurde auf weitere Arbeiten mit schwefelhaltigen Substituenten verzichtet. Sie eigneten sich weder als Stabilisatoren von Silinen noch als günstige Abgangsgruppen, letzteres vor allem wegen der Schwierigkeit der Isolierung der entsprechenden Verbindungen.

3.2.6 Umsetzungen mit Natriumacetat

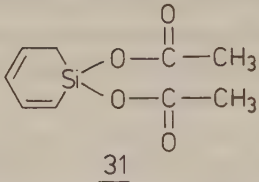
Auf der Suche nach thermisch abspaltbaren Gruppen wurde auch die Einführung eines Acetoxyrestes versucht. Von den diversen Möglichkeiten, Chloratome am Silicium durch Acetoxyreste zu ersetzen, erschien wieder die Umsetzung mit einem Salz der Essigsäure als die geeignetste. Aufgrund der geringen Basizität des Acetoxyrestes im Vergleich zu bisher eingesetzten Alkoxy- oder gar Alkylresten verlief die Umsetzung von 10 mit Natriumacetat fast



ohne Auftreten von Nebenprodukten, allerdings bildete sich ausschließlich das Diaddukt, 1,1-Diacetoxy-1-silacyclohexa-2,4-dien (31). Es ist eine farblose, öligviskose Flüssigkeit, die bei Normaldruck bei ca. 200°C siedet, aber schon vorher beginnt, sich zu zersetzen. Für weiterführende Versuche (vgl. B.4.1 und B5.3 bis 5) wurde von Verbindung 31 eine größere Menge, und zwar möglichst rein, benötigt. Auch Siliciumacetate hydrolysieren extrem leicht; ähnliche Probleme wie bei der Reinigung des Ausgangsmaterials (vgl. B.2.2) traten deshalb auch hier auf. Obwohl thermisch im zugeschmolzenen Rohr bis ca. 150°C für mehrere Stunden völlig stabil, zersetzt sich 31 schon in wenigen Minuten fast quantitativ bei dieser Temperatur auf einer GC-Säule. Dabei wurde Essigsäure abgespalten. Da jedoch wegen des hohen Siedepunktes der Verbindung 31 mindestens bei 150°C Säulentemperatur gearbeitet werden mußte, waren größere Mengen nicht mit PGC zu gewinnen. Erst nachdem die Synthese im 30 g-Maßstab durchgeführt worden war, ließ sich das Produktgemisch destillativ vortrennen und durch Umkondensieren im Hochvakuum schließlich über 95 % reines Diacetat (31) herstellen. Dieses Beispiel illustriert gut, wie schwierig die Aufarbeitung und Reindarstellung der Silacyclohexadiene ist und welche großen Substanzmengen nötig sind, um schließlich wenige zehntel Gramm reines Material zu erhalten. Aufgrund der limitierten Ausgangsmaterialien haben wir eine solche Reindarstellung nur bei der vielversprechenden

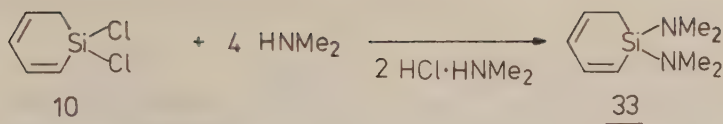
Verbindung 31 durchgeführt. Verbindung 31 kann aufgrund ihrer chemischen und spektralen Eigenschaften eindeutig identifiziert werden.

Tabelle 14 Spektrale Daten von Diacetoxysilacyclohexadien (31)

Summenformel	$C_9H_{12}O_4Si$		
Molpeak (hochaufgelöst)	gef. 212.0507 ber. 212.05047		
1H -NMR $\int$ -OAc	2.08 s	UV-Maximum (Cyclohexan)	263 nm ($\epsilon = 5430$)
H ⁶	1.87 d		
H ³	6.72 - 7.15 m		
H ^{2,4,5}	5.73 - 6.07 m		

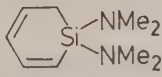
3.2.7 Umsetzungen mit Alkylaminen

Da freie Elektronenpaare zu den leeren d-Orbitalen des Siliciums eine Rückbindung ausbilden, sind Abgangsgruppen zu suchen, die keine freien Elektronenpaare haben, quartärer Stickstoff wäre ein Beispiel dafür. Eine Dialkylaminogruppe müßte als Substituent am Silicium eingeführt werden und durch Oxidation (Ziel: Cope-Eliminierung ^{50a}) oder durch erschöpfende Methylierung (Ziel: Hofmannabbau ^{50a}) quarternisiert werden. Eine Substanz mit quartärem Stickstoff als Substituent am Silicium ist in der Literatur beschrieben ⁵⁸. Erstes Ziel war also der Einbau von Dialkylaminosubstituenten an das Silacyclohexadien. Dialkylamine sind basisch genug, um die bei der Reaktion mit 10 freiwerdende Salzsäure zu neutralisieren. Daher konnte auf die Umsetzung mit den entsprechenden Alkalisalzen verzichtet werden. Wegen der leichten spektroskopischen Reaktionsüberwachung, und um nur eine Spaltungsmöglichkeit beim Hofmannabbau zuzulassen, wurde Dimethylamin eingesetzt. Die Umsetzung von 10 mit der vierfach molaren Menge von Dimethylamin in Ether bei -70°C verlief recht heftig. Eine weitere Umsetzung, bei der nach Mischen der Reaktanden bei -110°C langsam erwärmt wurde, lieferte jedoch das gleiche Produkt in gleicher Ausbeute, nämlich fast quantitativ 1,1-Bis-dimethylamino-1-silacyclohexa-2,4-dien (33).



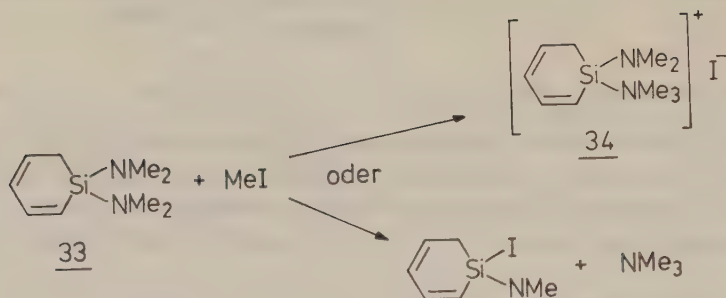
Verbindung 33 ist wie alle Silazane hydrolyseempfindlich, sie wurde daher nur soweit isoliert und gereinigt, wie dies für ein aussagekräftiges Massenspektrum nötig war. Zusammen mit den NMR-Daten konnte Verbindung 33 eindeutig identifiziert werden.

Tabelle 15 Spektrale Daten von 33

Summenformel	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Si}$	 <u>33</u>
Molpeak (hochaufgelöst)	gef. 182.1239 ber. 182.12392	
$^1\text{H-NMR}/\delta\text{-NMe}_2$	2.43 s	
H^6	1.83 d	
H^3	6.53 - 6.93 m	
$\text{H}^{2,4,5}$	5.77 - 6.10 m	

Weitere Versuche mit Verbindung 33 in Richtung auf die angestrebte Quarternisierung am Stickstoff wurden nicht unternommen, da sich die Experimente mit dem Diacetat 31 als vielversprechender erwiesen.

Ob überhaupt eine Quarternisierung möglich ist, ist durchaus fraglich. Die einzige in der Literatur ⁵⁸ erwähnte Reaktion dieser Art stammt von 1958! Aufgrund der recht schwachen Si-N-Bindung ist eine Substitution - beispielsweise durch das Iodid beim Versuch der erschöpfenden Methylierung - wohl wahrscheinlicher als die gewünschte Reaktion. Selbst wenn die Verbindung 34 zugänglich wäre, müßte für die erfolgreiche Durchführung eines Hofmann-Abbaues das Iodid noch durch einen besseren Protonenakzeptor ersetzt werden. Normalerweise nimmt man das Hydroxylion, welches sich aber in der Siliciumchemie sicher nicht eignet, da

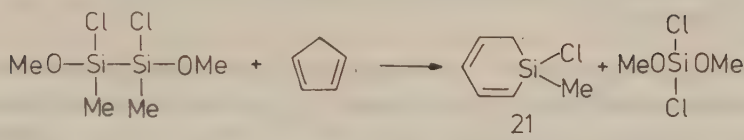


es sofort die stabile Si-O-Bindung ausbilden würde. Auf die Lösung dieser mannigfaltigen Probleme mußte im Rahmen der vorliegenden Arbeit verzichtet werden.

3.2.8 Diskussion der Ergebnisse

Das ursprüngliche Ziel der beschriebenen Versuche zur Derivatisierung am Silicium von Silacyclohexadienen war die Einführung eines Alkylsubstituenten neben einer abspaltbaren Gruppe. Direkt war das nicht zu erreichen (vgl. B.3.2.1 und 2), weil entweder sofort beide Chloratome ersetzt wurden oder eine Anionisierung des Ringes den Reaktionsverlauf störte. Als indirekte Methode wurde versucht, verschieden reaktive Substituenten am Silicium einzuführen, dann den reaktiveren durch einen Alkylrest zu ersetzen und anschließend aus dem weniger reaktiven die gewünschte Abgangsgruppe zu machen. Für die Möglichkeit einer solchen mehrstufigen Synthese gab es zwar Hinweise. Sie wurden jedoch nicht weiter verfolgt, da sich im Laufe dieser Experimente, vor allem durch die Interpretation der Massenspektren der synthetisierten Verbindungen (vgl. B.4), die Zielvorstellung wandelte. Nicht mehr der inerte Alkylrest sollte am Silin verbleiben, sondern ein das Silin stabilisierender Rest mit freien Elektronenpaaren (vgl. B.4.5). Später fanden sich in der Literatur Hinweise, daß auch anderen die Einführung einer Methylgruppe in Verbindung 10 nicht gelungen war. Zur Synthese von 21 wurde die Methylgruppe daher schon im Disilan eingeführt, also Chlormethylsilylen mit

Cyclopentadien zur Reaktion gebracht ⁵⁹.



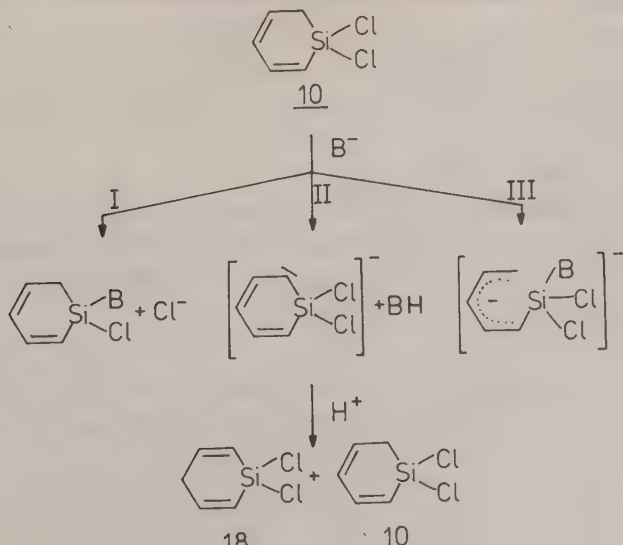
Da bereits bei Erscheinen dieser Arbeit die Einführung einer Alkylgruppe nicht mehr für vorliegende Dissertation geplant war, wurde der dort beschriebene Weg nicht aufgegriffen.

Die von mir durchgeführten Versuche liefern einen guten Einblick in die Chemie der Silacyclohexadiene und stellen unseres Wissens die umfassendste Arbeit auf diesem Gebiete dar. Drei Reaktionsklassen lassen sich für Dichlorsilacyclohexadiene aufstellen, vgl. Schema 2, (eine vierte würde die in B.1.3 diskutierten Additionen an das π -System darstellen; hierzu liegen jedoch keine experimentellen Daten vor):

- I) Nucleophile Substitution der Chloratome am Silicium
- II) Anionisierung des Ringes durch Deprotonierung und Isomerisierung bei Reprotonierung
- III) basisch oder sauer induzierte Ringöffnung.

Mit Basen lassen sich je nach ihrer Stärke alle drei Reaktionen durchführen, teils sogar in Konkurrenz zueinander.

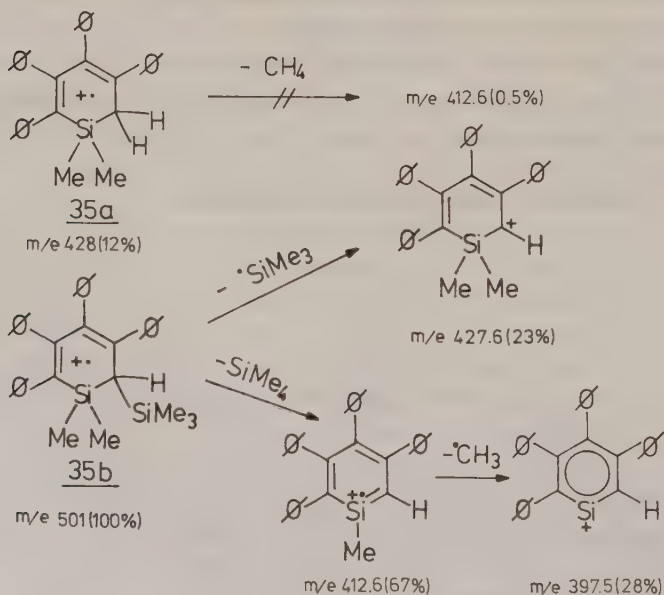
Schema 2 Reaktionsklassen von 10 mit Basen



4 Massenspektroskopische Untersuchungen an verschiedenen Silacyclohexadienen

Schon bei der Suche nach Silaanthracen (vgl. A.2.1) wurden in den Massenspektren der entsprechenden Vorläufer Silaaren-Peaks von bemerkenswerter Intensität gefunden⁶⁰. (Ein weiteres Argument übrigens für die thermodynamische Stabilität von Silaarenen.) Ein in dieser Hinsicht besonders bemerkenswertes Massenspektrum fand FINK beim 1,1-Dimethyl-1-silacyclohexa-2,4-dien-tricarbonylisen. Dieser Komplex verliert nämlich im Massenspektrometer zunächst nacheinander alle drei CO-Gruppen und dann ein CH₄-Bruchstück, so daß ein Eisen-Methylsilin-Fragment als Basis-Peak im Spektrum auftritt. Auch das Silin ohne das Eisen tritt - immerhin noch mit 23 % Intensität - als Signal auf.

Ein im Zusammenhang mit der thermolytischen Erzeugung von Silinen besonders interessantes massenspektroskopische Ergebnis findet sich in einer schon erwähnten Arbeit von MÄRKL²⁷ (vgl. A.2.2).

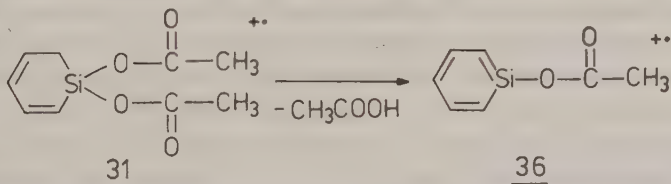


Während die in α -Stellung nur wasserstoffsubstituierte Verbindung (35a) mit Methan kein geeignetes Abgangsbruchstück hat, kann Verbindung (35b) leichter TMS abspalten und zeigt demnach ungewöhnlich intensive Silinsignale im Massenspektrum. Verbindung (35b) ist bis oberhalb 300°C thermostabil, daher ist eine Thermolyse bisher nicht gelungen.

Die in diesem Zusammenhang wichtigste Arbeit stammt von CHERNYSHEV⁶² der, ausgehend von 1,1-Dichlor-1-silacyclohexa-2,4-dien (10), die Dimethyl- (20) und Dihydrogen-Verbindung (7) hergestellt und alle drei massenspektroskopisch untersucht hat. Auch bei diesen Messungen - auf die wir später näher eingehen werden (vgl. B.4.4) - traten deutliche Silin-Peaks auf, allerdings war deren relative Intensität nie größer als 20 %. Wie in diesem Zusammenhang nicht anders zu erwarten, traten auch bei unseren Massenspektren von 10 und 7 kleine Silin-Peaks auf. Daraufhin wurde die Dehydrierung von 7 versucht (vgl. B.5.2).

4.1 Diacetoxysilacyclohexadien (31)

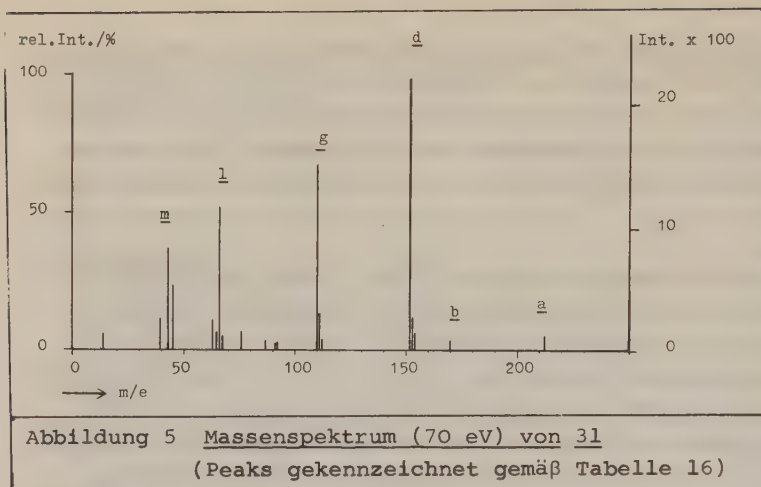
Wie oben geschildert, änderte sich das Konzept der gesamten Arbeit, nachdem mein erstes Massenspektrum zur Überprüfung der Umsetzung von Dichlorsilacyclohexadien (10) mit NaOAc auf dem Tisch lag (vgl. B.3.2.6). Das 70 eV-Massenspektrum von 1,1-Diacetoxy-1-silacyclohexa-2,4-dien (31) zeigte nämlich einen Peak mit der Massenzahl $m/e = 152$ als Basispeak! Es lag nahe, der Summenformel $C_7H_8O_2Si$ a)



die Struktur eines 1-Acetosilins (36) zuzuordnen. Seit Beginn der Massenspektrometrie war die Parallele zwischen dem Verhalten von Molekülen im Massenspektrometer, also unter Elektronenbeschuß,

a) von dem Peak 152 im Massenspektrum von 31 wurde durch Hochauflösung die genaue Masse bestimmt:

$C_7H_8O_2Si$: gef. 152.0294
 ber. 152.02935

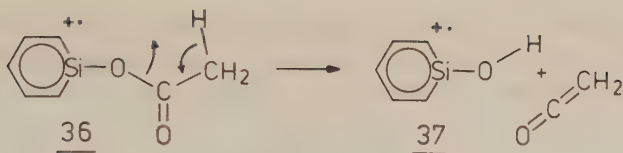


und auf andere Weise angeregten Molekülen - also beispielsweise thermisch oder photochemisch - Inhalt umfangreicher Untersuchungen⁶. Nun hatten wir die Synthese der Diacetoxyverbindung durchgeführt, mit dem Ziel, in Form einer Esterpyrolyse durch cis-Eliminierung die fehlende Doppelbindung in den Silasechtring einzuführen (vgl. B.5.3). Von anderen Estern ist bekannt, daß sie im Massenspektrometer in nämlicher Form spalten, wie sie es thermisch tun. Es handelt sich ja hier um eine Möglichkeit der bekannten McLAFFERTY-Umlagerung, die heute schon jedes Anfängerlehrbuch erwähnt. Folglich bestätigte das Auftreten von Peak 152 unser Konzept vollständig, aber mehr noch: Die auffällige Intensität gab Anlaß zu einer These über die Stabilisierungsmöglichkeit von Silinen. Abgesehen von dem oben erwähnten komplexstabilisierten Silin war noch nie ein derartig intensiver Silin-Peak im Massenspektrum beobachtet worden, schon gar nicht bei 70 eV-Spektren! Noch ein weiterer Aspekt des Spektrums (vgl. Abb. 5) untermauerte diese These: Für den zweitintensivsten Peak ($m/e = 110$; 70 %) gab es nur eine vernünftige Erklärung und zwar die, daß durch Ketenabspaltung aus Acetoxysilin (36) Hydroxysilin (Silaphenol) (37) geworden war ^{a)}.

a) Zwei Argumente für die Ketenabspaltung:

- i) Auch das Auftreten von Peak 170 (b, vgl. Tabelle 16 mit Schema 3) läßt sich gut mit einer Ketenabspaltung erklären.
- ii) Die über einen Vierringübergangszustand verlaufende Ketenbildung ist sicher energetisch aufwendiger als die cis-Eliminierung über einen Sechtring. So stützten die Ergebnisse aus Tabelle 16 die These von der Ketenabspaltung, weil mit abnehmender Einstrahlungsenergie der Silaphenolpeak stark abnimmt.

Eine Hochauflösung dieses Peaks war leider nicht möglich.



Vorausgesetzt, diese Erklärung für den Peak 110 ist richtig, so folgt daraus eine erstaunliche Stabilität der Si-O-Bindung und des Silasechsrings. Die vielen möglichen anderen Fragmentierungen scheinen erst sekundär abzulaufen (vgl. Schema 3). (Vgl. auch die Massenspektren anderer Silacyclohexadiene, B.4.4, wo die Verhältnisse teilweise ganz anders sind).

Tabelle 16 Ausgewählte Peaks des Massenspektrums von Diacetoxysilacyclohexadien (31) bei verschiedenen Energien *

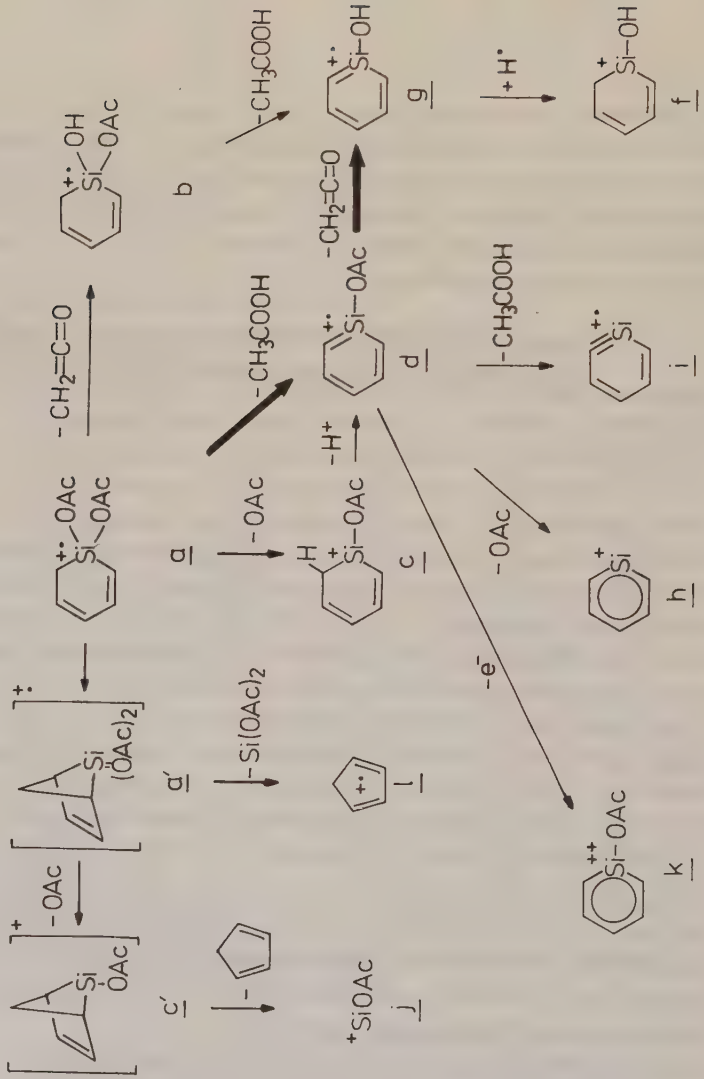
Peak	m/e	70 eV	20 eV	18 eV	15 eV	14 eV
<u>a</u> = M	212	7.5	11.7	19.6	37.5	48.3
<u>b</u>	170	6.6	7.7	6.1	4.5	3.1
<u>c</u>	153	15.4	15.7	14.8	6.0	12.0
<u>d</u>	152	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
<u>e</u> ^{a)}	121	2.9	3.4	5.8	4.3	7.2
<u>f</u>	111	15.8	1.4	0.5	-	-
<u>g</u>	110	70.7	16.3	5.4	-	-
<u>h</u>	93	0.5	-	-	-	-
<u>i</u>	92	2.8	1.9	0.7	-	-
<u>j</u>	87	3.1	-	-	-	-
<u>k</u>	76	6.1	-	-	-	-
<u>l</u>	66	40.7	1.8	0.8	1.5	-
<u>m</u> ^{b)}	43	34.6	4.1	1.1	2.8	-

a) Für m/e = 121 findet sich keine vernünftige Erklärung, da aber dieser Peak mit 70 % im Spektrum einer Verunreinigung der Verbindung 31 auftritt, liegt nahe, daß es sich auch hier um ein Signal dieser Verunreinigung handelt.

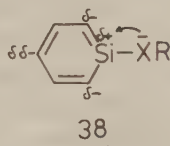
b) m/e = CH₃-C≡O⁺, ein typisches Essigesterbruchstück

* Herrn Prof. Dr. H. SCHWARZ, Institut f. Org. Chemie, TU Berlin, bin ich für seine informative Korrespondenz und die Anregung zu diesen Niederenergiespektren zu Dank verpflichtet.

Schema 3 Zerfallsschema für 31 im Massenspektrometer



Aus diesen massenspektroskopischen Ergebnissen leiten wir ab, daß Elektronenpaardonator-Substituenten am Silicium eine stabilisierende Wirkung auf Silin haben sollten. Halten wir uns noch ein-

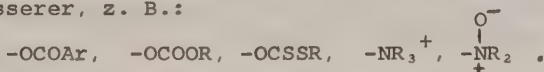


mal die Ergebnisse der Rechnungen vor Augen (vgl. B.1.4 und Tabelle 8), so wird klar, daß eine Verringerung der positiven Partialladung am Silicium durch (d-p) π -Rückbindung die Polarisierung der Si-C-Bindungen im Silin verringert und dadurch die Stabilität vergrößert wird. Das Massenspektrum von 31 wird so zu einer schönen Bestätigung der theoretischen Ergebnisse.

Zur Untermauerung der oben aufgestellten These folgten eine Reihe von Versuchen mit zwei Fragestellungen:

- a) Die Acetoxygruppe hatte sich auf Anhieb als sehr gute Eliminierungsgruppe herausgestellt. Gibt es noch bessere?
- b) Sauerstoff hat sich als guter Elektronenpaardonator X (Formel 38) herausgestellt. Gibt es noch andere und eventuell bessere?

Zu a) Aufgrund allgemeiner Erfahrungen würde man sagen, daß für eine thermische cis-Eliminierung die Acetoxygruppe eine der schlechtesten ist, jedes organische Grundlehrbuch zeigt eine Reihe weit besserer, z. B.:



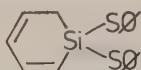
Besonders die bei milden Temperaturen bereits spaltenden Xanthogenate oder Aminoxide hätten wir gerne angewandt, jedoch fand sich kein gangbarer Syntheseweg zu ihnen. Vor allem auch das gezielte Einführen zweier verschiedener Substituenten, also einer Stabilisierungs- und einer Abgangsgruppe am Silicium, stellte eine unüberwindliche Schwierigkeit dar (vgl. B.3.2).

Zu b) Zum einen sollte die These überhaupt zunächst mal gestützt werden, dies war mit Hilfe der Massenspektren aller unserer Sila-cyclohexadiene möglich (vgl. B.4.4). Zum anderen sollte nach besseren Donorsubstituenten gesucht werden. Auch hier scheint die Acetoxygruppe nicht besonders gut zu sein, ist doch dem Sauerstoff eine elektronenziehende Carbonylgruppe benachbart.

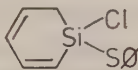
Schon eine Methoxygruppe sollte demnach besser sein. Leider stand die entsprechende Verbindung, also ein Silacyclohexadien mit einer Acetoxygruppe als abzuspaltender Rest und einer Methoxygruppe zur Stabilisierung des Silins, nicht zur Verfügung, so daß eine eindeutige Aussage uns hier versagt blieb. Schwefel steht in derselben Periode wie Silicium, seine freien Elektronenpaare liegen also in derselben Schale wie die freien d-Orbitale des Siliciums, folglich müßte er die Rückbindung noch besser machen. Stimmt das? Auf diese Frage wollen wir im folgenden Abschnitt versuchen, eine Antwort zu finden.

4.2 Thiophenoxysubstituierte Verbindungen

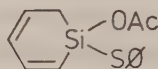
Folgende drei Verbindungen, mit Schwefel direkt am Silicium gebunden, standen zur Verfügung (vgl. B.3.5): 1,1-Dithiophenoxy-(29), 1-Chlor-1-thiophenoxy-(30) und 1-Acetoxy-1-thiophenoxy-1-silacyclohexa-2,4-dien (32).



29



30



32

Bis auf Verbindung 29 lagen sie nicht rein vor, sondern in nicht trennbaren Gemischen mit anderen, aber bekannten Silacyclohexadienen. Die Massenspektren wurden mit diesen Gemischen aufgenommen, und durch Subtraktion der bekannten Peaks gewannen wir die in Tabelle 17 zusammengefaßten Ergebnisse.

Besonders auffällig ist das völlige Fehlen eines Thiophenoxy-silin-Peaks (202). Das heißt, gerade der gegenteilige Effekt wie erwartet ist eingetreten: Die Si-S-Bindung ist extrem thermolabil und stabilisiert also Silin nicht. Nun spricht das nicht gegen unsere These als Ganzes, sondern macht sie nur genauer. Zudem zeigt dieser Befund eine wichtige Eigenschaft der (d-p) π -Rückbindung auf, nämlich ihre starke Abstandsabhängigkeit. Der normale Si-O-Einfachbindungsabstand beträgt 1.63 Å, der normale Si-S-Abstand dagegen 2.18 Å⁶⁴. Wir müssen aus den festgestellten Stabilitäten schließen, daß bereits beim Schwefel die Rückbindung keinen wesentlichen Einfluß auf die Bindungsstabilität hat und

Tabelle 17 Ausgewählte Peaks der 70 eV-Massenspektren von
10, 31, 29, 30 und 32

Peak	Strukturvor- schlag	<u>10</u> ^{a)} (zum Vergleich)	<u>31</u>	<u>29</u> ^{b)}	<u>30</u> ^{a)}	<u>32</u>
<u>a</u>	Molpeak	164(14)	212(7)	312(-)	238(18)	262(4)
<u>b</u>	M - OAc	-	153(15)	-	-	203(-)
<u>c</u>	M - HOAc	-	152(100)	-	-	202(-)
<u>d</u>	M - Cl	129(1)	-	-	203(-)	-
<u>e</u>	M - HCl	128(10)	-	-	202(-)	-
<u>f</u>	M - SØ	-	-	203(-)	129(20)	153(3)
<u>g</u>	M - HSØ	-	-	202(-)	128(41)	152(16)
<u>h</u>	Silin -H	93(2.3)	93(0.5)	93(1.5)	93(5.0)	93(2.9)
<u>i</u>	Silin -H ₂	92(-)	92(2.8)	92(-)	92(-)	92(2.0)
<u>j</u>	C ₅ H ₆	66(100)	66(40)	66(39)	66(100)	66(22)

a) Bei chlorhaltigen Verbindungen wurde die Intensität des ³⁷Cl-Peaks zu der des ³⁵Cl-Peaks addiert.

b) Abgesehen von den leichteren Peaks war von Verbindung 29 kein Peak zu erhalten - auch nicht mit Feldionisation! - der die Struktur bestätigt hätte. Es waren nur große Peaks von Zerfallsprodukten Ø₂S₂, 218 (96 %); Ø₂S, 186 (50 %); ØSH + ØS, 110, 109 (zus. 190 %!) zu registrieren. Die zitierten Summenformelvorschläge der Bruchstücke konnten durch Hochauflösung bestätigt werden. Dennoch deuteten andere Eigenschaften dieser Verbindung eindeutig auf die vorgeschlagene Struktur hin, mithin war zu folgern, daß die Si-S-Bindungen in dieser Verbindung bei Elektronenbeschuß gespalten werden.

somit wohl im wesentlichen auf die erste Periode beschränkt ist. Als Eliminierungsgruppe müßte eine geeignete Schwefelverbindung (der Thiophenoxyrest selbst ist nicht besonders gut, wie ein Vergleich der Peaks 32g mit 31c zeigt, aber immerhin besser als Chlor, vergleiche 30g mit 10e), beispielsweise ein Xanthogenat, dementsprechend hervorragend geeignet sein.

Bei unserer Suche nach besser stabilisierenden Substituenten müssen wir uns also wieder der ersten Periode zuwenden.

4.3 1,1-Bis(dimethylamino)-1-silacyclohexa-2,4-dien (33)

Da sich das in Tabelle 18 dargestellte Spektrum in einigen Aspekten wesentlich von allen anderen unterscheidet, sei es hier vorweg im einzelnen diskutiert.

Tabelle 18 Das 70 eV-Massenspektrum von 33

Peak	m/e	rel. Intensität/% ^{a)} vom Basispeak	Interpretation
<u>a</u> ₁	185	1.5	M + 3H
<u>a</u> ₂	184	10.3	M + 2H
<u>a</u> ₃	183	16.4	M + H, + ¹³ C-Sat.von M
<u>a</u> ₄ = M ^{b)}	182	100.0	Molpeak (M)
<u>a</u> ₅	181	1.6	M - H
<u>b</u>	167	1.5	M - CH ₃
<u>c</u> ₁₋₃	151-154	4.5	M - 2 CH ₃ + Protonen
<u>d</u> ₁	141	6.5	<u>39</u> + 4H
<u>d</u> ₂	140	17.1	<u>39</u> + 3H
<u>d</u> ₃	139	89.6	<u>39</u> + 2H
<u>d</u> ₄	138	75.7	<u>39</u> + H
<u>d</u> ₅	137	51.6	Dimethylaminosilin (<u>39</u>)
<u>d</u> ₆	136	3.1	<u>39</u> - H
<u>d</u> ₁₋₆	136-141	243.6	<u>39</u> ± Protonen
<u>e</u> ₁₋₅	122-126	23.2	<u>39</u> - CH ₃ + Protonen
<u>f</u> ₁₋₅	108-112	70.9	<u>39</u> - 2 CH ₃ + Protonen
<u>g</u> ₁₋₅	93-97	132.3	Silin + Protonen
<u>h</u> ₁₋₄	71-74	51.8	SiNCH ₃ (72) + Protonen
<u>i</u> ₁₋₃	68-70	17.9	Silin - C ₂ H ₂ + Protonen
<u>j</u>	66	8.0	C ₅ H ₆
<u>k</u> _{1,2}	44,45	65.1	N(CH ₃) ₂ , HN(CH ₃) ₂

a) Die Intensitäten der Einzelpeaks bei Gruppenangaben wurden aufsummiert

b) Hochauflösung ergab: gef. 182.1239, ber. 182.12392 für
C₉H₁₈N₂Si

Das Spektrum von 33 ist überaus signalreich, in Tabelle 18 ist nur eine relativ kleine Auswahl an Peaks dargestellt. Im Spektrometer entsteht beim Beschießen der Verbindung 33 mit Elektronen eine große Anzahl von Wasserstoffradikalen - eine typische Zerfallsform von Methylaminen. Diese H-Radikale addieren - auch mehrfach - an jedes andere entstehende Bruchstück. So ist eine vernünftige Zuordnung und Interpretation nicht einfach, aber aufgrund meiner Erfahrung mit anderen Silacyclohexadien-Massenspektren ist die Deutung der oben genannten Peaks möglich. Um einen Vergleich mit anderen Silacyclohexadienen hinsichtlich der Intensität und letztlich hinsichtlich der Stabilisierung durch Substituenten am Silicium machen zu können, erscheint es sinnvoll, das Spektrum umzurechnen. Davon ausgehend, daß die Peakgruppen um einen Peak - wie er in anderen Spektren auch vorkommt - durch Wasserstoffaufnahme oder -abgabe entstanden sind, werden zur Aufstellung von Tabelle 19 die Intensitäten aller Peakgruppen aus Tabelle 18 dem jeweiligen "Stammpeak" zugefügt, und diese Intensität auf den neuen Basispeak bezogen (jetzt hat Aminosilin (39) das intensivste Signal).

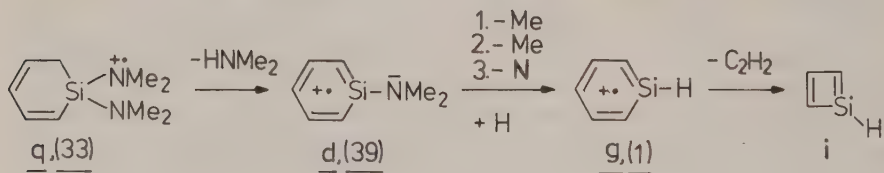
Tabelle 19 Korrigiertes Massenspektrum von 33

Peak	m/e	rel. Intensität/%	Interpretation
<u>a</u>	182	53.3	Molpeak von $C_9H_{18}N_2Si$
<u>b</u>	167	0.6	M - CH_3
<u>c</u>	152	1.8	M - 2 CH_3
<u>d</u> a)	137	100.0	Dimethylaminosilin (<u>39</u>)
<u>e</u>	122	9.5	<u>39</u> - CH_3
<u>f</u>	107	29.1	<u>39</u> - 2 CH_3
<u>g</u> a)	94	54.3	Silin
<u>h</u>	72	21.3	$SiNCH_3$
<u>i</u>	68	7.3	Silin - C_2H_2
<u>j</u>	66	3.3	C_5H_6
<u>k</u>	44	26.7	$N(CH_3)_2$

a) Bei diesen Peaks entstehen durch die angewandte Methode kleine Ungenauigkeiten, da hier auch in anderen Spektren Peaks mit Massenzahlen $+1$ auftreten, siehe auch Zerfallsschema 5 in B.4.4.

Das so korrigierte Spektrum zeigt - abgesehen von der für die Dimethylaminogruppe typischen Abspaltung von Methyleinheiten - die normalen Charakteristika eines Silacyclohexadienspektrums (vgl. B.4.4). Auffällig ist die große Stabilität der Si-N-Bindung, die sich in den intensiven Peaks a, d und h dokumentiert. Dennoch entsteht ein sehr intensiver Peak mit der Massenzahl des unsubstituierten Silins (g). Das Fragmentierungsverhalten scheint wesentlich beeinflusst zu sein, denn der sonst sehr starke Peak 66 für C_5H_6 tritt nur schwach auf. Zusammenfassend kann man sagen: Obwohl die Si-N-Bindung eine recht starke Bindung ist, spaltet sich von 33 eine Dimethylaminogruppe relativ leicht ab, um das resonanzstabilisierte Silinsystem (39) auszubilden. Dieses bindet aber seinen verbleibenden Stickstoff so fest, daß dieser zunächst nacheinander beide Methylgruppen verliert, ehe er das Silin verläßt. Aufgrund der hohen Konzentration an Dimethylaminosilin (39) und der Resonanzstabilisierung des Silins (1) bildet sich doch noch eine rel. große Konzentration an unsubstituiertem Silin, das dann nach typischem Aromatenmuster (Auftreten von Peak i, 68, vgl. B.4.4) weiter zerfällt.

Schema 4 Zerfall von 33



Mit der Dimethylaminogruppe ist damit ein weiterer Substituent gefunden, der sich sowohl auf Silin stabilisierend auswirkt, als auch sich leicht thermisch abspalten lassen sollte. Die aufgestellte These (vgl. B.4.1) von der Stabilisierung durch Substituenten mit freien Elektronenpaaren, vor allen solchen der ersten Periode, ist durch diese Untersuchungen voll bestätigt worden. Eine quantitative Aussage im Vergleich zu der Acetoxygruppe scheint uns aufgrund der vorliegenden Daten noch nicht möglich zu sein.

4.4 Vergleich aller bisher synthetisierten Silacyclohexadiene

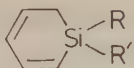
Bevor wir versuchen, die am Ende von Abschnitt B.4.1 gestellten Fragen zu beantworten, scheint es sinnvoll zu sein, näher auf das Zerfallsverhalten der Silacyclohexadiene im Massenspektrometer einzugehen. Einem Zerfallsschema folgend, welches von CHERNYSHEV⁶² anhand der Analyse von Niederenergiemassenspektren der Verbindungen 10, 20 und 7 aufgestellt worden ist, haben wir alle von unseren Silacyclohexadienen aufgenommenen Massenspektren gemäß der auftretenden Ionen geordnet und die Ergebnisse in Tabelle 20 zusammengestellt. Tatsächlich treten fast alle Bruchstücke auch bei unseren Verbindungen auf; wenn sie fehlen, so läßt es sich meist mit speziellen Eigenschaften der jeweiligen Substituenten am Silicium erklären. Allerdings haben wir fast ausschließlich 70 eV-Spektren zur Verfügung. Obwohl diese normalerweise signal- und damit auch aussagereicher sind, so erscheinen doch manche Ionen bei höherer Energie nur in sehr viel geringerer Intensität. Da andererseits einige Ionen aber sehr hohe Intensität besitzen, können sie die kleinen "unterdrücken", d. h. deren Intensität übersteigt nicht den eingestellten Schwellenwert und wird nicht ausgedruckt. Dies mag eine Erklärung für das Fehlen derjenigen Ionen sein, deren Intensität schon im 30 eV-Spektrum recht gering ist. Zum anderen macht diese Art der Berechnung von relativen Intensitäten bei Massenspektren einen direkten Vergleich von Bruchstücken aus verschiedenen Spektren schwierig. Dennoch lassen sich Trends gut erkennen. Für genauere Aussagen haben wir die absoluten Intensitäten mit zu Rate gezogen, sie bestätigten die gemachten Aussagen in jeder Hinsicht.—Man muß sich bei Tabelle 20 und Schema 5 vor Augen halten, daß dieses Zerfallsschema nicht anhand der 70 eV-Spektren aufgestellt worden ist, sondern mit Hilfe einer Serie von Niederenergiespektren, und dort auch durch die Analyse der metastabilen Peaks soweit wie möglich belegt ist. Wir haben aus der Vielzahl der in den 70 eV-Spektren auftretenden Peaks die Ionen a bis g heraussuchen müssen, weil unter dem Elektronenbeschuß mit höherer Energie noch andere zusätzliche Zerfallsprozesse ablaufen. Daher wäre ein umgekehrtes Vorgehen nicht in diesem Umfang möglich gewesen. Dennoch erscheint uns dieses Vorgehen durchaus statthaft, am Beispiel der Verbindung 31 ist erkenntlich, daß bei niedriger Energie in zunehmendem Maße die in Schema 5 dargestellten Prozesse ablaufen.

Tabelle 20 Gegenüberstellung aller gemessenen Massenspektren von Silacyclohexadienen bei 70 eV (30 eV)

Werte m/e (rel. Intensitäten bei 70 eV - in drei Fällen auch bei 30 eV - in % vom Basispeak)						
Ion	R, R'	H ₂ ^{a)} (<u>7</u>)	Me ₂ ^{a)b)} (<u>20</u>)	Cl ₂ ^{a)c)} (<u>10</u>)	Cl ₂ ^{c)} (<u>18</u>)	(OMe) ₂ ^{d)} (<u>24</u>)
<u>a</u>		96(25.2; 100)	124(35.8; 37)	164(13.7; 12)	164(14.1)	156(17.5)
<u>b</u>		95(12.4; 67)	109(31.6; 100)	129(1.3; 4)	129(3.6)	125(12.0)
<u>c</u>		94(1.5; 11)	108(2.3; 2)	128(10.4; 15)	128(10.6)	124(45.5)
<u>d</u>		93(7.6; 34)	93(3.1; 6)	93(2.3; 5)	93(2.0)	93(6.6)
<u>e</u>		91(- ; 3)	91(- ; 2)	91(- ; 2)	-	91(73.8) ^{d)}
<u>f</u>		70(4.2; 54)	98(- ; 5)	138(- ; 9)	-	130(1.2)
<u>g</u>		69(3.2; 31)	83(4.7; 16)	103(- ; 2)	-	-
<u>h</u>		68(6.6; 58)	92(- ; 2)	102(- ; 2)	-	-
<u>i</u>		67(5.9; 65)	67(2.6; 6)	67(4.8; 14)	67(4.7)	67(6.1)
<u>j</u>		57(- ; 16)	85(1.8; 3)	125(- ; 4)	-	-
<u>k</u>		44(2.5; 15)	72(1.4; 4)	112(- ; 6)	112(1.6)	104(1.7)
<u>l</u>		31(100 ; 20)	59(21.7; 32)	99(1.2; 4)	-	91(73.8) ^{d)}
<u>m</u>		29(39.5; 18)	43(1.3; 21)	63(1.1; 15)	63(14.0)	59(100)
<u>n</u>		66(15.7; 35)	66(- ; 17)	66(100; 100)	66(100)	66(26.1)
<u>o</u>		65(2.0; 11)	65(- ; 3)	65(8.1; 7)	65(8.7)	65(4.2)
<u>p</u>		40(- ; 8)	40(2.0; 2)	40(2.9; 7)	40(3.1)	40(12.4)
<u>q</u>		39(3.9; 22)	39(- ; 3)	39(9.1; 15)	39(10.9)	-
<u>r</u>		81(3.4; 30)	95(14.1; 6)	115(- ; 2)	-	111(2.2)
<u>s</u>		55(3.7; 65)	69(5.1; 6)	89(- ; 1)	-	85(1.3)

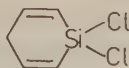
- a) Der 2. Intensitätswert in der Klammer bezieht sich auf das 30 eV-Massenspektrum, gemessen von CHERNYSHEV ⁶².
- b) Auffälligerweise fehlt hier beim 70 eV-Spektrum der Peak 66(n) völlig, der Basispeak ist 28.
- c) Bei chlorhaltigen Verbindungen wurde die Intensität der ³⁷Cl-Peaks zu der der ³⁵Cl-Peaks addiert.
- d) Im Spektrum von Verbindung 24 fallen der Dehydrosilinpeak (e) und der HSiR₂-Peak (l) auf dieselbe Massenzahl 91. Daher die ungewöhnlich große rel. Intensität von 73.8 %.

Gemeine
strukturformel



außer :

18



OME ^{c)e} (25)	(Sø) ₂ ^{f)g}	SøCl ^{c)g)h}	SøOAc ^h	(OAc) ₂	(NMe ₂) ₂ ^{i)j}	R, R' Ion
OME R' = Cl	(29)	(30)	(32)	(31)	(33)	
60(5.8)	-	238(18.3)	262(3.6)	212(7.5)	182(53.3)	<u>a</u>
7.0) 129(5.4)	-	129(20.5)	153(2.9)	153(15.4)	138(ca.50)	<u>b</u>
0.3) 128(15.7)	-	128(40.9)	152(16.0)	152(100)	137(100)	<u>c</u>
93(2.5)	93(1.5)	93(5.1)	93(2.9)	93(0.5)	93(ca.10)	<u>d</u>
91(30.3)	91(1.6)	91(1.4)	91(1.7)	91(1.5)	91(0.9)	<u>e</u>
34(2.2)	-	-	-	186(0.4)	-	<u>f</u>
1.1) 103(-)	- f)	103(1.2)	127(1.8)	127(4.2)	112(3.0)	<u>g</u>
1.3) 102(-)	-	-	-	126(0.7)	111(11.3)	<u>h</u>
67(7.8)	67(4.0)	67(8.4)	67(6.5)	67(4.3)	67(3.4)	<u>i</u>
21(100)	-	-	-	-	-	<u>j</u>
08(1.3)	-	-	-	-	-	<u>k</u>
95(25.4)	-	-	-	147(0.5)	-	<u>l</u>
0.0) 63(8.1)	-	63(51.6)	87(1.0)	87(3.1)	72(15.1)	<u>m</u>
66(30.3)	66(38.6)	66(100)	66(22.1)	66(40.7)	66(3.3)	<u>n</u>
55(5.7)	65(54.4)	65(42.3)	65(21.3)	65(7.2)	65(1.3)	<u>o</u>
40(16.0)	40(2.6)	40(40.2)	40(4.1)	40(11.0)	40(0.8)	<u>p</u>
39(1.9)	39(33.8)	39(2.3)	-	39(1.2)	39(1.8)	<u>q</u>
0.8) 115(3.1)	-	-	-	-	überdeckt)	<u>r</u>
0.9) 89(-)	-	-	-	113(1.4)	98(1.4)	<u>s</u>

Verbindung 25 hat zwei verschiedene Reste, die beide ähnliches Spaltungsverhalten zeigen, daher treten viele Peaks, die nur den Rest R enthalten, zweimal im Spektrum auf. Auch dieses Spektrum wurde durch Subtraktion erhalten, da Verbindung 25 im Gemisch mit Verbindung 24 vorlag.

Peak g tritt im Feldionisationsspektrum auf: 177(1.6 %)

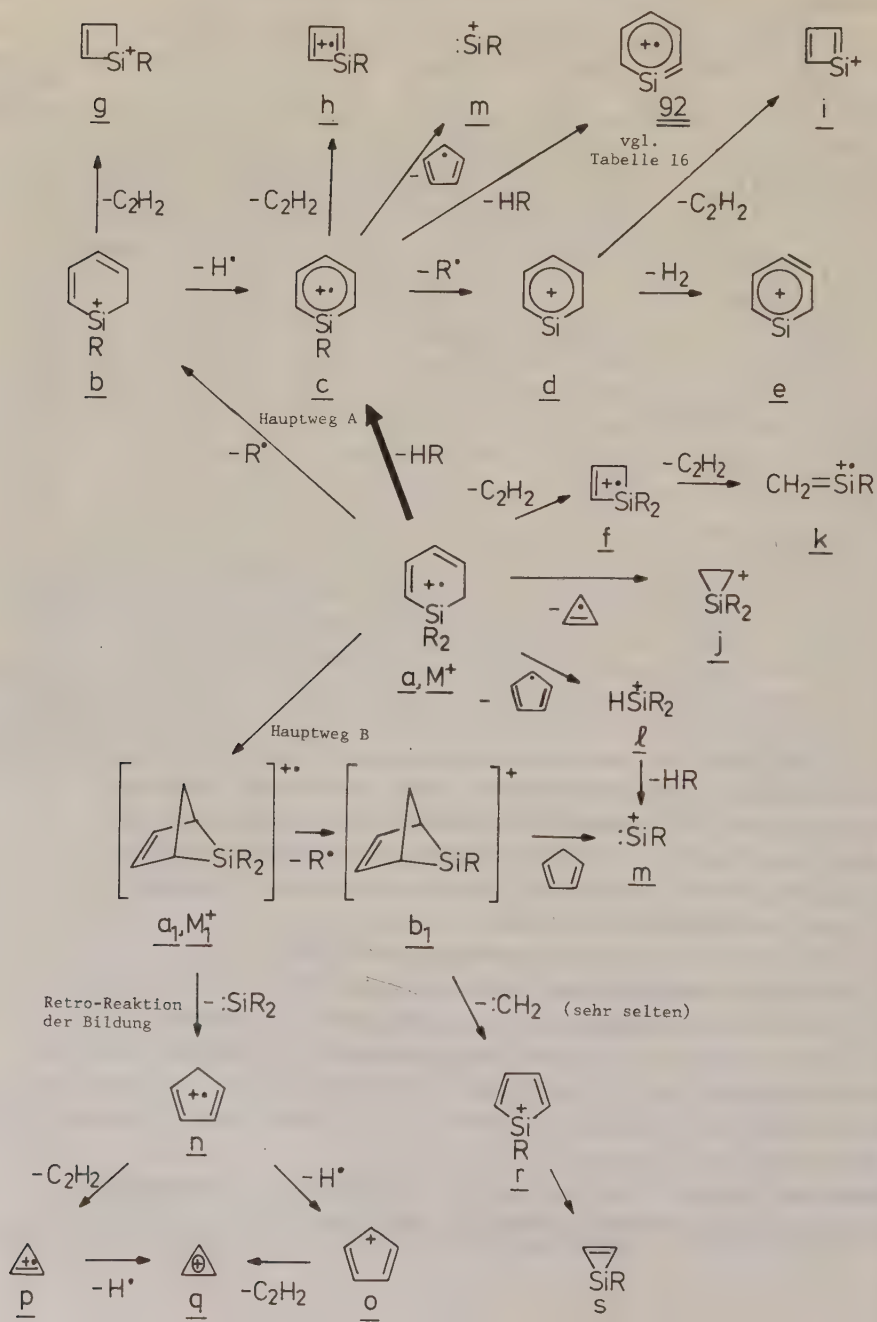
für weitere Hinweise zu diesen Spektren vgl. B.4.2

Für diese Verbindungen (30,32) müßte Punkt (e) gelten, es treten jedoch außer dem Molpeak keine Ionen mit R= Sø auf.

Das Massenspektrum von 33 wurde berechnet, vgl. B.4.3; da nach dieser Methode einige Peaks nicht zu erfassen sind, wurde deren Intensität geschätzt (mit "ca." angedeutet).

Demselben m/e-Wert wie Ion r, 124, kommt hier ein typisches N-Phenylaminosilin-Bruchstück (Peak e₃, vgl. Tabelle 18, B.4.3) vor.

Schema 5 Allgemeines Zerfallsschema für Silacyclohexadiene ⁶²
(Ionen gekennzeichnet gemäß Tabelle 20)



Herauszustreichen wäre noch die auffällige Ähnlichkeit der 70 eV-Spektren der beiden Valenzisomeren 10 und 18. Nur das Ion b tritt bei 18 etwas häufiger auf, weil eine HR-Eliminierung direkt zu c hier schwerer möglich ist als bei 10. Ansonsten können wir annehmen, daß das Verhalten der unkonjugierten Isomeren wohl weitgehend mit dem der hier vorgestellten übereinstimmen wird, vielleicht abgesehen von typischen 1.2-Eliminierungen wie der über einen Sechsringübergangszustand ablaufenden cis-Eliminierung bei der Verbindung 31. Da aber hier gerade das konjugierte Isomere leichter spalten sollte, haben wir keinen Grund gesehen, die jeweils unkonjugierten Isomeren für die Eliminierungsversuche (vgl. B.5) extra zu synthetisieren.

Diskussion des Zerfallsschemas 5 mit Tabelle 20:

Das Ionenradikal a, das Molekülion, kann zwei verschiedene Hauptzerfallswege einschlagen: A = unter Erhalt des Sechsringes und B = unter Ringverengung zum überbrückten Fünfring (wobei eine Retroreaktion der Bildung der Silacyclohexadiene abläuft, vgl. B.2.4). Bei Weg A kann je nach Basizität des Restes R erst nur R herausgehen und sich Kation b bilden, oder gleich HR abgespalten zum substituierten Silin-Kationradikal e werden, welches sich auch aus b durch Wasserstoffradikalabgabe bilden kann. Deutlich zeigt sich hier der Einfluß des Restes R in seiner Fähigkeit, den benachbarten Wasserstoff gleich mitzunehmen. Die Reste H und CH₃ in 7 und 20 können dies nur schlecht, folglich ist b größer als c. Basische Reste wie CH₃O, Cl und CH₃COO in 24, 10 und 31 können dies gut, die Intensität von c überwiegt deshalb deutlich. Das Silinsystem ist ziemlich stabil: während die Ionen h und m nur selten und schwach auftreten, sind die Peaks 93 (d) und 91 (e) fast immer vertreten. Dazu kommt noch bei guten HR-Abspaltern wie 31 der Peak 92, ein Dehydrosilinradikalkation (vgl. B.4.1). Dieses Ion tritt nur bei den Verbindungen 31 und 24 auf und ist daher nicht in die Tabelle aufgenommen. Weg B erklärt das Auftreten des meist intensiven Peaks 66 (n) mit seinen Bruchstücken, aber auch das der selteneren r und s.

Während Weg B von den chloresubstituierten Verbindungen 10, 18 und auch 30 eindeutig bevorzugt wird, bewirken Substituenten, die Silin stabilisieren (Elektronenpaardonatoren der ersten Periode),

eine Bevorzugung des Weges A. Bei Substituenten mit geringen elektronischen Einflüssen, wie H und Me, hat man den Eindruck, daß die Moleküle im Massenspektrometer recht unspezifisch "vor sich hin bröckeln". Chlor und die Methoxygruppe sind Substituenten mit freien Elektronenpaaren. Entsprechend zeigen sich auch recht hohe Silinkationradikalpeaks c, wobei deutlich der Sauerstoff stabilisierender wirkt als das Chlor. Die hohe Stabilität der Si-O-Bindung dokumentiert sich auch im Ion m als Basispeak für das MS von 24. Die normale Si-Cl-Bindung ist mit 2.03 Å deutlich ungünstiger als die mittlere Si-O-Bindung mit nur 1.63 Å für eine Rückbindung. Es würde hier zu weit gehen, weitere Ionen und deren Intensität bei verschiedenen Ausgangsmolekülen zu diskutieren. Das für den weiteren Verlauf der Arbeit Wichtige ist gesagt, zudem sprechen die Silinsignale von bisher noch nie gefundener Intensität für sich selbst.

4.5 Diskussion der Ergebnisse

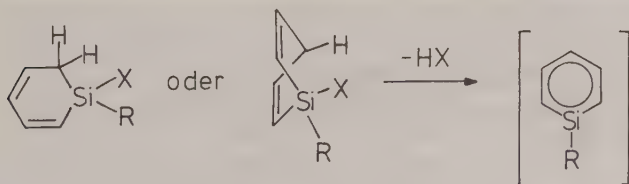
Angeregt durch die Ergebnisse der massenspektroskopischen Untersuchungen an 31 stellten wir die These auf, daß Elektronenpaar-Donatorsubstituenten am Silicium Silin stabilisieren (vgl. B.4.1). Die Versuche mit schwefelsubstituierten Silacyclen präzisierten diese These und schränkten sie vornehmlich auf Elemente der ersten Periode ein, da nur diese eine so kurze Si-El-Bindung ausbilden, daß eine wirksame (d-p) π -Rückbindung möglich ist (vgl. B.4.2). Dies wurde durch das MS von 33, einem stickstoffsubstituierten Silacyclus, bestätigt (vgl. B.4.3). Weitere wichtige Informationen erbrachte die Gegenüberstellung der Massenspektren aller Silacyclen, geordnet nach dem Auftreten bestimmter Schlüsselbruchstücke. Die These wurde weiter bekräftigt: Chlor liegt in seiner Wirkung zwischen Sauerstoff und Schwefel, genau wie sein Bindungsabstand zum Silicium. Auch eine Methoxygruppe stabilisiert Silin, jedoch kann aufgrund der vorliegenden Daten nicht entschieden werden, ob - wie erwartet - die Methoxygruppe tatsächlich besser stabilisiert als die Acetoxygruppe. Dazu wäre - wie schon erwähnt - ein Molekül mit zwei unterschiedlichen Gruppen - in diesem Fall also 1-Acetoxy-1-methoxy-silacyclohexadien - notwendig, dessen Synthese nicht gelang. So blieben als aussichtsreichste Vorstufen für die thermolytische Erzeugung eines stabilisierten Silins die

Verbindungen 33 und 31, also die Bisdimethylamino- und die Diacetoxyverbindung. Beide zeigten das 1-substituierte Silinradikalkation als Basispeak im 70 eV-Spektrum. Da jedoch die Eliminierung bei der Diacetoxyverbindung nach einem eindeutigen Mechanismus verlief und wenig Nebenwege einschlug (die Ketenbildung ließ sich bei geringerer Energie verhindern), wurden alle weiteren thermischen Eliminierungsversuche mit dieser Verbindung unternommen.

5 Versuche zur Erzeugung von Silinen

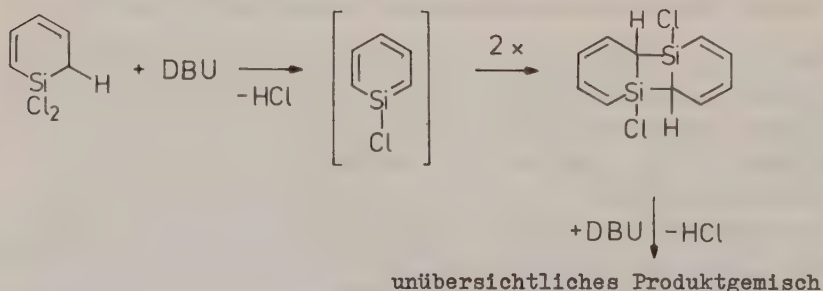
Gemäß dem Ziel dieser Arbeit (vgl. A.3) wurden alle aussichtsreich erscheinenden Silacyclohexadiene, die synthetisiert worden waren, mit verschiedenen Methoden dahingehend untersucht, ob aus ihnen Siline darstellbar sind. Diese Untersuchungen, teils in Form von kurzen Vorversuchen, teils längere Versuchsreihen, waren oft ausschlaggebend für die weiteren Planungen und den weiteren Verlauf der Arbeit. Zeitlich fanden diese Untersuchungen also während der gesamten Arbeit statt. Sie seien hier der Übersichtlichkeit halber zusammengefaßt und mit Querverweisen versehen, die sie in den Rest der präparativen Versuche einordnen.

Gemäß dem in A.3.3 formulierten Synthesekonzept sollten Methoden gefunden werden, mit Hilfe derer aus Silacyclohexadienen zwei Substituenten abgespalten werden können, so daß sich ein intermediäres Silin bildet, welches unter geeigneten Bedingungen, die ebenfalls noch zu finden waren, zu der gesuchten Photovorstufe dimerisieren sollte. Da es nicht gelungen war, den Ring zu funktionalisieren (vgl. B.3.1), mußte der vom Ring abzuspaltende Substituent stets Wasserstoff sein. Das Ziel war demnach eine HX-Eliminierung aus Silacyclohexadienen.



5.1 Vorversuche zur Dehydrohalogenierung von Dichlorsilacyclohexadien (10) mit DBU

Bicyclische Amidine, vor allem 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en, kurz DBU genannt, eignen sich hervorragend für die schonende Dehydrohalogenierung zur Einführung von Doppelbindungen ⁶⁵. Auch bei der berühmten Stibabenzolsynthese von Ashe III wurde ein bicyclisches Amidin zur HCl-Abspaltung verwendet ⁶⁶. Um zu testen, ob DBU überhaupt mit Silacyclohexadienen reagiert, wurde zunächst das Dichlorid 10 mit DBU umgesetzt. Es setzte schon beim Mischen der Komponenten, in Et₂O gelöst, eine spontane, stark exotherme Reaktion ein. Selbst bei Temperaturniedrigung auf -100°C trat spontan derselbe gelbe, flockige Niederschlag auf - mit den typischen Eigenschaften von DBU·HCl. Zusätzlich enthielt dieser Niederschlag eine in allen Lösungsmitteln unlösliche, hydrolyseempfindliche Substanz, die polymerer Natur zu sein schien. Ihre genaue Struktur und Zusammensetzung konnte nicht aufgeklärt werden, aber Substanz 10 war völlig aufgebraucht. Wenn tatsächlich die gewünschte Reaktion stattgefunden haben sollte, so wäre ein Dimeres entstanden, welches seinerseits noch mit dem im Überschuß zugegebenen DBU Salzsäure eliminiert haben müßte.



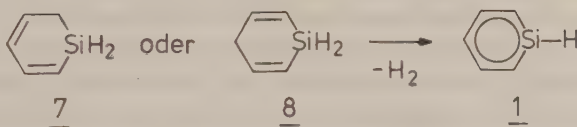
Das wiederum hätte mit Sicherheit ein komplexes oli- und polymeres Produktgemisch zur Folge. Für diesen Syntheseweg mußte also der Rest R-möglichst ein Alkylrest - v o r der HCl-Eliminierung eingebaut werden. Da sich die Monoalkylierung, ausgehend von 10 nicht bewerkstelligen ließ (vgl. B.3.1), konnten weitere Versuche zur HCl-Eliminierung mit DBU nicht durchgeführt werden *.

* Die prinzipielle Möglichkeit solcher Eliminierungen konnte inzwischen gezeigt werden, vgl. B.5.6 ⁷⁴.

Deshalb wurde nach anderen Wegen der HX-Abspaltung aus Silacyclohexadienen gesucht.

5.2 Dehydrierung von 1-Silacyclohexadienen (7 und 8)

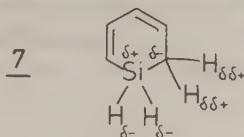
Zur Identifizierung der unkonjugierten, wasserstoffsubstituierten Verbindung 8 wurde das erste Massenspektrum angefertigt (vgl. B.3.2.3 und 4.4). Dieses gab Anlaß zu der Hoffnung, daß selbst das unsubstituierte Silin genügend stabilisiert und durch Dehydrierung aus 7 oder 8 darstellbar ist.



Prinzipiell gibt es drei Möglichkeiten der Wasserstoffabspaltung ⁶⁷:

- a) Hydrid-Proton-Abspaltung
- b) Proton-Hydrid-Abspaltung
- c) H₂-Synchron-Abspaltung

Zur Darstellung von Aromaten aus Hydroaromaten sind alle drei Wege gangbar. Da jedoch bei den Methoden a) und b) Lewis-Säuren oder -Basen, also ionische oder zumindest stark polare Reagenzien, zur Reaktion nötig sind, erscheinen diese Methoden für die Dehydrierung von Hydrosilinen von vornherein als aussichtslos, weil die polare Si-C-Bindung weit schneller mit diesen Reagenzien reagieren wird als die Wasserstoffe.

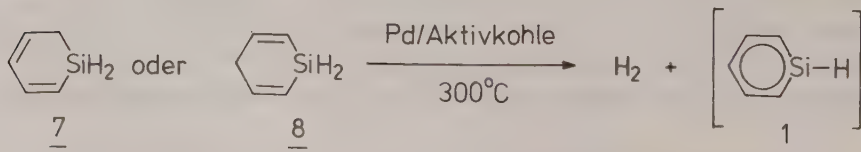


Selbst die hervorragenden Dehydrierungsreagenzien aus der Reihe der Chinone, wie DDQ (2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon), dehydrieren über ionische Zwischenstufen ⁶⁸ und eignen sich daher nicht für die geplante Dehydrierung. Bliebe also nur Methode c) übrig, die synchrone Eliminierung von H₂. Analog zu Reaktionen im Massenspektrometer läßt sich diese Eliminierung

thermisch induzieren, dazu sind allerdings recht hohe Temperaturen notwendig. Durch geeignete Katalysatoren läßt sich aber die Dehydrierungstemperatur auf ca. 300°C senken⁶⁹.

Für die folgenden Versuche wurde ein Palladium-Katalysator auf Aktivkohle hergestellt. Dieser Katalysator dehydrierte Cyclohexan bei einmaligem Überleiten in einer Durchflußpyrolyse-apparatur zu 80 bis 90 % zu Benzol (bei Normaldruck). Wurde das Cyclohexan in Ether gelöst, so verringerte sich die Ausbeute an Benzol nur unwesentlich. Eine Lösung von 1-Silacyclohexa-2,4-dien (7) in Ether ergab unter den gleichen Bedingungen keine identifizierbaren Verbindungen. Tatsächlich wurden außer Et₂O nur vernachlässigbare Mengen Verunreinigungen wiedergewonnen. Auch ein Auswaschen der Säule zusammen mit dem Katalysator erbrachte kein anderes Ergebnis. Folglich mußte sich 7 in eine unlösliche, schwerflüchtige Verbindung umgewandelt haben, die auf der Säule geblieben war. Geht man davon aus, daß bei der Dehydrierung von 7 Silin entstanden ist, so lassen sich diese Befunde mit der Polymerisation von Silin erklären. Durch geringere Konzentration - erzielt durch Druckverminderung - sollte die Dimerisierung gegenüber der Polymerisation wahrscheinlicher werden. Apparativ vergleichbar mit einer Vakuum-Pyrolyse wurde eine "Vakuum-Katalyse" durchgeführt. Ein Test mit Cyclohexan ergab eine starke Druckabhängigkeit der Ausbeute an Benzol, vermutlich durch die kürzeren Verweilzeiten auf dem Katalysator im Vakuum. Durch mehrmaliges Hin- und Herkondensieren in einer geschlossenen Apparatur ließ sich die Ausbeute wieder steigern. Die H₂-Entwicklung konnte bei diesem Versuch über ein angeschlossenes Manometer verfolgt werden. Bei der Durchführung dieser Dehydrierung mit den Dihydrosilinen 7 und 8 wurde wieder kein identifizierbares Material isoliert, aber eindeutig eine H₂-Entwicklung nachgewiesen.

Damit scheint sicher zu sein, daß sich Silin bei dieser Reaktion bildet. Das gebildete unsubstituierte Silin (1) bzw. seine Folge-

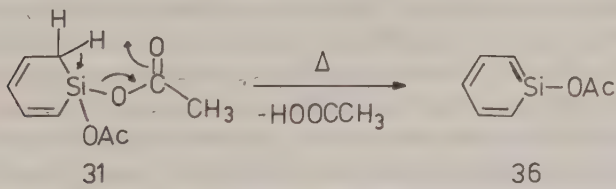


produkte - also günstigstenfalls auch das Dimere - scheinen jedoch unter diesen Bedingungen zu reaktiv für einen Nachweis zu sein.

Bevor weitere Experimente in dieser Reihe unternommen wurden, sollte der eine Si-Wasserstoff durch eine Alkylgruppe ersetzt werden, was sich später leider auf dem gewählten Wege als unmöglich erwies (vgl. B.3.2.2). Daher wurden die noch geplanten Versuche - vor allem war an Abfangexperimente zum Nachweis des Silins gedacht - nicht mehr durchgeführt. Das Auftreten von Wasserstoff bei der durchgeführten Dehydrierung zeigte uns jedoch erstmals, daß auch für Silacyclohexadiene eine Analogie zwischen dem Fragmentierungsverhalten im Massenspektrometer und einer Thermolyse besteht, und gab damit Anlaß für weitere Thermolysereaktionen mit denjenigen Silacyclohexadienen, die große Silin-Peaks (vgl. B.4.4) im Massenspektrum zeigten.

5.3 Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen der Thermolyse von Diacetoxysilacyclohexadien (31)

Obwohl Essigsäureester diejenigen Verbindungen sind, die die höchsten Temperaturen bei der Pyrolyse zu den entsprechenden ungesättigten Verbindungen benötigen⁷⁰, scheint Diacetoxysilacyclohexadien (31) aufgrund seiner Massenspektren (vgl. B.4.1 und 4.4) eine sehr aussichtsreiche Vorstufe für die thermolytische Erzeugung von einem substituierten Silin zu sein.



Außerdem gelang die für die spektroskopische Verfolgung des Reaktionsverlaufs wichtige Reindarstellung dieser Verbindung (vgl. B.3.2.6). Von der photoelektronenspektroskopischen Verfolgung der Thermolyse konnte ein Hinweis auf das Auftreten von Heteroaromaten erwartet werden. Ähnliche Heteroaromaten lieferten charakteristische Signale bei ca. 8 eV, also in einem sonst bandenfreien Bereich⁷¹.

Zur Durchführung dieser Versuche wurde die Verbindung 31 bei einem Druck von 0.03 Torr durch ein beheizbares, mit Quarzwolle gefülltes Quarzrohr in das Spektrometer eingelassen. Der Weg von der heißen Zone bis zur Meßelektrode betrug ca. 30 cm. Zunächst wurde nicht geheizt und somit ein Spektrum der Verbindung 31 erhalten. Dann wurde die Temperatur allmählich erhöht und ca. alle 100°C ein weiteres PE-Spektrum aufgenommen. Bei den oben genannten Bedingungen blieb Verbindung 31 bis ca. 500°C Ofentemperatur stabil. Oberhalb dieser Temperatur zeigte sich eine deutliche Abnahme der Intensität der Signale von 31, und gleichzeitig kamen neue Signale hinzu, die sich eindeutig als das PE-Spektrum der Essigsäure identifizieren ließen⁷². Ab ca. 700°C waren alle Signale der Ausgangsverbindung verschwunden. Es wurden überwiegend Signale der Essigsäure registriert und zusätzlich noch einige neue Signale in dem Bereich, der für konjugierte Doppelbindungen charakteristisch ist (9 bis 11 eV). Diese Signale könnten von einem Silindimeren herrühren. Signale eines Heteroaromaten im Bereich von 7 bis 9 eV traten bei diesem Versuch nicht auf^{a)}.

Geht man davon aus, daß Siline, selbst wenn sie acetoxysubstituiert sind, extrem reaktive Moleküle darstellen, so war eigentlich nicht zu erwarten, daß bei den oben genannten Versuchsbedingungen (30 cm Wegstrecke bei 0.03 Torr) auch nur ein einziges Silinmolekül die Meßelektrode erreichen könnte. Daher waren oben beschriebene Versuche nur als Vorversuche zur Bestimmung der geeigneten Thermolysebedingungen gedacht, die eigentliche PE-Messung sollte mit einer neuen Apparatur gemacht werden, bei der der Weg zwischen heißer Zone und Meßstelle nur ca. 2 cm beträgt. Bei der Entwicklung dieser neuen Apparatur traten jedoch unvorhergesehene Schwierigkeiten auf, die ihre Inbetriebnahme für nicht absehbare Zeit aufschob. Daher mußte auf den PE-spektroskopischen Nachweis des Silins verzichtet werden. Wichtige Ergebnisse dieser Untersuchungen sind jedoch einmal die Tatsache, daß Verbindung 31 auch thermisch - genau wie im Massenspektrometer - Essigsäure abspaltet, und zum

a) Herrn Prof. Dr. H. BOCK, Institut f. Anorg. Chemie II, Universität Frankfurt, danke ich herzlich für die Zurverfügungstellung des PE-Spektrometers. Seinem Mitarbeiter, Dr. B. SOLOUKI, gilt mein besonderer Dank für die freundliche Hilfe bei der Aufnahme und Interpretation der PE-Spektren.

anderen konnten so die genauen Bedingungen dieser Thermolyse auf elegante Weise gewonnen werden.

5.4 Präparative Pyrolyse von Diacetoxysilacyclohexadien (31)

Die Vakuumpyrolyse von präparativen Mengen der Verbindung 31 sollte zeigen, ob die im PE-Spektrometer gefundenen neuen Signale tatsächlich einem Silin-Dimeren zugeschrieben werden können. Es wurden eine Reihe von Pyrolysen mit verschiedenen Apparaturen durchgeführt ^{a)}. Die Pyrolyseapparaturen unterschieden sich im wesentlichen nur in der Länge des Weges zwischen Heizzone und Kühlfalle bzw. Kühlfinger. Ansonsten bestanden sie aus einem heizbaren Kolben (mit Ausgangssubstanz), einem Quarzrohr mit Heizofen und einer auf -196°C gekühlten Auffangvorrichtung. Mittels einer Öldiffusionspumpe wurden Drücke zwischen 1 und 10^{-4} Torr angelegt. Bei einigen Versuchen wurden die auf dem Kühlfinger aufgedampften Pyrolyseprodukte nach Belüften mit trockenem Stickstoff mittels aufkondensiertem CCl_4 direkt in ein NMR-Rohr mit angeschmolzenem Schliff gespült und dieser im Vakuum abgeschmolzen, um jegliche nachträgliche Reaktion mit der Luft zu verhindern.

Die NMR-Analyse ergab bei allen Pyrolysaten stets Essigsäure als Hauptprodukt, vorausgesetzt, das Ausgangsmaterial hatte sich umgesetzt, was bei Ofentemperaturen oberhalb von 700°C quantitativ der Fall war. In weit geringeren Mengen traten eine Reihe nicht weiter identifizierter Verbindungen auf, von denen keine das gesuchte Dimere sein konnte; ihre leichte Flüchtigkeit und das Fehlen olefinischer Protonensignale im NMR-Spektrum schlossen das aus. Dagegen bildete sich stets ein gelblicher Belag auf den Glasteilen direkt hinter der heißen Zone des Ofens. Selbst bei der Apparatur mit dem kürzesten Weg zwischen Heizwicklung und Kühlfinger (ca. 2 bis 3 cm) schlug sich dieser gelbe Belag nieder, der in allen Lösungsmitteln unlöslich war und nicht näher identifiziert wurde. Vermutlich handelte es sich hierbei um polymeres

a) Herrn Prof. Dr. C. WENTRUP, FB Chemie, Universität Marburg, und seinen Mitarbeitern danke ich herzlich für die freundliche Bereitstellung der Pyrolyseapparaturen und die stets gewährte Hilfe bei den Experimenten.

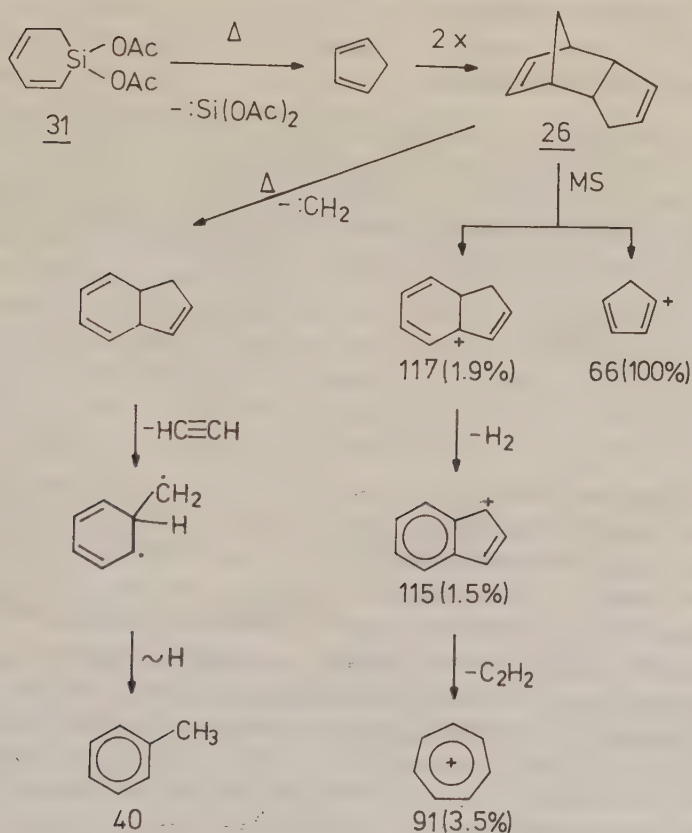
Acetoxysilin (36) oder gar polymer-vernetztes Dehydrosilin, falls die zweite Acetoxygruppe auch noch als Essigsäure abgespalten wurde. Eine quantitative Bestimmung der entstandenen Essigsäuremenge konnte mit den verwendeten Apparaturen nicht durchgeführt werden. Eine genauere Analyse des polymeren Materials erschien nicht sinnvoll, dagegen wurde von den leicht flüchtigen Pyrolyseprodukten eine GC-MS-Analyse gemacht. Es waren nämlich bei allen Pyrolysen stets im NMR-Spektrum zwei Signale aufgetreten, die von Lage und Intensität her mit etwas Phantasie dem Acetoxysilin (36) zugeordnet werden konnten (zwei Singulets bei $\delta = 7.25$ und 2.39 im Verhältnis 5:3). Die chemischen Eigenschaften machten diese Vermutung extrem unwahrscheinlich; die Substanz, von der die beiden Signale stammten, war hydrolysestabil, sowohl im sauren als auch im basischen Medium. Daher war eine GC-Trennung möglich; zur endgültigen Identifizierung wurde eine GC-MS-Analyse durchgeführt. Das bandenarme Massenspektrum der gesuchten Verbindung (Molpeak = 92) ließ sich durch Literaturvergleich eindeutig als Toluol festlegen.

Dieses unerwartete Auftreten von Toluol läßt sich nur erklären mit den hohen Pyrolysetemperaturen, bei denen auch sehr unübersichtliche Reaktionswege eingeschlagen werden können. Im folgenden Formelschema sei der Versuch unternommen, eine plausible Erklärung für die Bildung von Toluol zu finden. Die schon oft gefundene Silylenabspaltung aus Silacyclohexadien führt zum Cyclopentadien; dessen Dimeres spaltet kleinere Bruchstücke ab, um sich zum aromatischen Toluol (40) zu stabilisieren. Dieses Zerfallsschema war auch im Massenspektrum von 26 zu finden *.

* Ausgewählte Peaks des Massenspektrums von 26:

m/e-Werte (70 eV), Molpeak: 132 (6,5 %), 117 (1,9 %),
115 (1,5 %), 91 (3,5 %), 78 (2,1 %), 77 (3,1 %), 67 (7,9 %)
66 (100 %).

Schema 6 Vorschlag für Toluolbildung aus 31 - Vergleich mit MS-Zerfall von 26

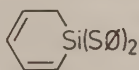


Die Versuche zur Thermolyse von Verbindung **31** zeigten eindeutig, daß sich das Dimere von Acetoxysilin nicht auf diese Art herstellen läßt. Ob sich tatsächlich Silin gebildet hat, worauf ja die entstehende Essigsäure hinweist, müßten weitere Versuchsreihen mit Abfangreagenzien zeigen. Auch eine Pyrolyse im "Closed-Cycle-System", wobei die entstehenden Produkte

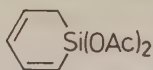
direkt auf ein kaltes Fenster aufgedampft werden, könnte einen spektroskopischen Hinweis auf Silin liefern; solche Apparaturen haben uns aber zur Zeit der Durchführung dieser Experimente noch nicht zur Verfügung gestanden.

5.5 Photochemische Versuche

Da Zerfallsschemata im Massenspektrometer ihre Parallele oft nicht nur im thermischen, sondern auch im photochemischen Verhalten der Moleküle finden ⁶³, wurden bei zwei von ihrem Massenspektrum her besonders aussichtsreichen Silacyclohexadienen (29, 31) auch eine photochemische Eliminierung versucht ^{a)}.



29



31

Die photochemische Darstellung von Silin in einer Edelgasmatrix war ja das ursprüngliche Ziel dieser Arbeit - wenn es auch über das dimere Silin erreicht werden sollte. Die Substanzen 29 und 31 konnten direkt in eine Matrix eingebettet und dann belichtet werden. Die Belichtung wurde IR-spektroskopisch verfolgt ⁷³. Das Diensystem hat ein UV-Maximum bei 262 nm (dessen Lage kaum beeinflusst wird durch die Substituenten am Silicium). Um die Moleküle anzuregen, wurde deshalb mit Hg-Niederdrucklampen, also vor allem mit 254 nm-Licht, eingestrahlt. Verbindung 31 erwies sich bei diesen Bedingungen (8K, Argonmatrix) selbst nach einer Bestrahlung von 10 h als ziemlich photostabil. Die IR-Absorption der Ausgangsverbindung nahm nur geringfügig ab, es bildeten sich sehr kleine neue Signale bei 500, 643, 785, 855, 1096 und 1291 cm⁻¹, die keine Schlüsse auf gebildetes Silin zuließen. Ein UV-Spektrum, in dem ein Silin neben einem Silacyclohexadien vielleicht leichter auszumachen gewesen wäre, konnte von der belichteten Probe nicht aufgenommen werden, weil die Matrix während der langen Bestrahlungsdauer zu trübe geworden war.

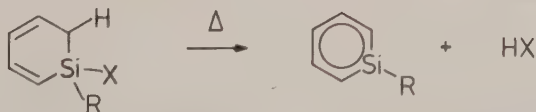
a) Den Herren Dr. H. P. REISENAUER und Dr. U. SCHÄFER, Fb Chemie, Universität Gießen, danke ich herzlich für die Durchführung der Photolyseversuche.

Substanz 29 war sehr viel schwerer auf das Belichtungsfenster aufzusublimieren. Erstens hat sie einen viel kleineren Dampfdruck und zweitens ist sie von der Darstellung her stets mit ϕ_2S_2 verunreinigt, welches sich durch thermische Zersetzung von 29 beim Erwärmen immer wieder neu bildet. Dennoch gelang es schließlich, durch tagelanges Absublimieren von ϕ_2S_2 aus der Probe und leichtes Erwärmen (ca. $40^\circ C$) wenigstens ein Gemisch von ϕ_2S_2 und 29 auf das Fenster zu bekommen. Durch Subtraktion der Signale des reinen ϕ_2S_2 waren so die wesentlichen IR-Banden von 29 zu sehen. Bei Belichtung unter denselben Bedingungen wie oben wurden alle Signale schwächer, allerdings verschwanden die Banden von 29 schneller als die von ϕ_2S_2 . Nach vierstündiger Bestrahlung mit zwei Lampen waren die Banden von ϕ_2S_2 nur noch halb so intensiv, die von 29 waren fast verschwunden. Nur wenige breite unspezifische neue Banden traten auf, die Matrix war sehr trübe und gelb geworden, was auf Schwefelbildung durch Disproportionierung von ϕ_2S_2 zu ϕ_2S und S schließen ließ.

Aus diesen Vorversuchen geht bereits hervor, daß 31 und 29 keine geeigneten Photovorstufen für Siline sind.

5.6 Diskussion der Ergebnisse

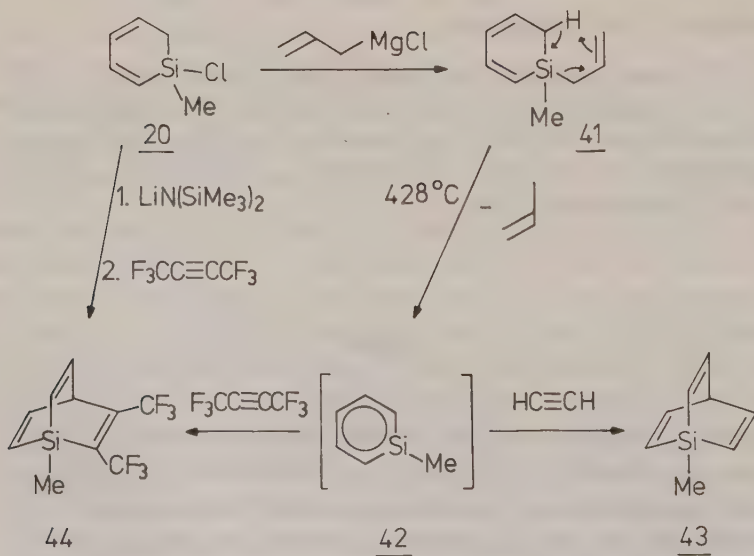
Ziel der in diesem Abschnitt dargestellten Versuche war es, zu zeigen, ob das Fragmentierungsverhalten von Silacyclohexadienen im Massenspektrometer auf eine präparative Pyrolyse oder Photolyse übertragbar sei. Es ging also um die Durchführbarkeit der geplanten 1.2-Eliminierung (vgl. A.3.3).



Sowohl in der palladiumkatalysierten Thermolyse des Grundkörpers 1-Silacyclohexadien (7 und 8), wo Wasserstoffentwicklung nachgewiesen werden konnte, als auch bei den verschiedenen Pyrolysen von 1,1-Diacetoxy-1-silacyclohexadien (31), wo immer wieder die Abspaltung von Essigsäure zweifelsfrei beobachtet wurde, konnten Hinweise darauf gefunden werden, daß die genannten

Reaktionen auch präparativ im gewünschten Sinne ablaufen. Jedoch war es unter den bisherigen Voraussetzungen noch nicht möglich, das bei dieser Reaktion entstehende Silin als Monomeres oder als Dimeres nachzuweisen. Während dieser Nachweis bei den photoelektronenspektroskopischen Untersuchungen aus apparativen Gründen um unbestimmte Zeit verschoben werden mußte, erwiesen sich bei der präparativen Thermolyse umfangreiche zukünftige Versuchsreihen zur Ermittlung der optimalen Bedingungen als notwendig. Erst nach Abschluß der präparativen Arbeiten erhielt unser Konzept der 1.2-Eliminierung durch eine neue Arbeit von BARTON, der schon seit vielen Jahren sich um die Silinsynthese bemüht, eine glänzende Bestätigung⁷⁴. Ausgehend von seinem 1-Chlor-1-methyl-1-silacyclohexadien (20) (vgl. B.3.2.8) stellte er 1-Allyl-1-methyl-1-silacyclohexadien (41) her, welches thermisch in Form einer Retro-en-Reaktion Propen abspaltet und somit durch 1.2-Eliminierung die fehlende Doppelbindung erzeugt. Das entstehende Methylsilin (42) läßt sich bei einer Copyrolyse mit Acetylenen als Abfängern durch die gebildeten Bicyclen nachweisen.

Schema 7 Nachweise von Methylsilin (42) nach BARTON⁷⁴

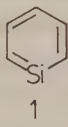


Bicyclus 44 ist identisch mit der wenig früher von BARTON gefundenen Verbindung ⁵⁹, die gleichfalls durch Reaktion mit - allerdings durch basenkatalysierte HCl-Abspaltung aus 20 erzeugtem - Methylsilin (42) und Hexafluorbutin-2 entstanden sein soll.

Wenn bereits dieses-nach unserer Auffassung wenig stabilisierte-Methylsilin (42) sich durch geeignete Abfänger nachweisen läßt, so sollte dies mit unserem stabilisierten Acetoxysilin (36) erst recht möglich sein. Eventuell läßt sich in diesem Falle unter geeigneten Bedingungen sogar ein Dimeres isolieren, was BARTON mit dem Methylsilin nicht gelungen ist. Die genaue Erarbeitung dieser Bedingungen wäre sicher ein lohnendes Ziel für weitere Untersuchungen auf der Basis der in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Ergebnisse.

C ZUSAMMENFASSUNG

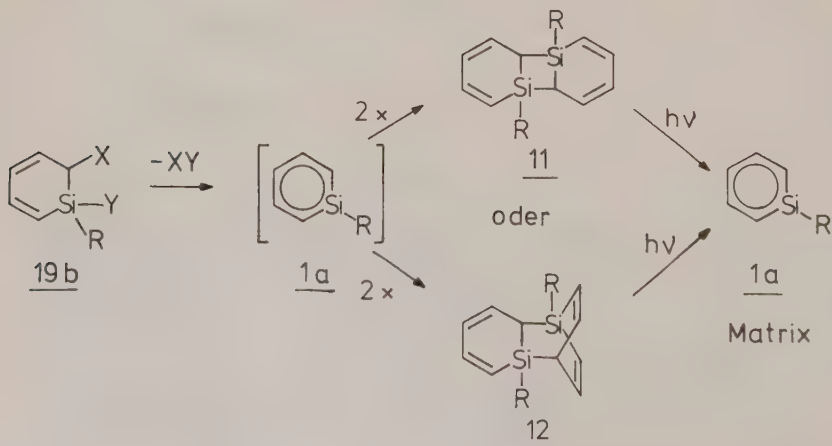
In der vorliegenden Arbeit wurden Möglichkeiten und Wege untersucht, Silabenzol (Silin) (1) darzustellen und spektroskopisch zu identifizieren. Durch Rechnungen konnte gezeigt werden, daß



Silin prinzipiell darstellbar sein müßte. Es wurden neue Wege zu seiner präparativen Erzeugung aus siliciumsubstituierten Silacyclohexadienen gefunden. Durch geeignete Substituenten am Silicium ließ sich Silin stabilisieren, was sich in ungewöhnlich intensiven Silinpeaks in den Massenspektren der Silacyclohexadiene dokumentierte.

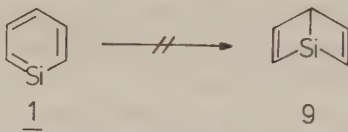
Syntheseplanung

Aufgrund der für das Silin zu erwartenden hohen Reaktivität erschien es sinnvoll, dieses Molekül photochemisch bei tiefen Temperaturen in einer Matrix zu erzeugen. Die gezielte Synthese geeigneter Photovorstufen sollte von Silacyclohexadienen ausgehen. Eine besonders elegante Lösung wäre die Photolyse von Silindimeren. Daher wurde die Erzeugung von intermediär auftretenden Silinen und deren gezielte Dimerisierung anvisiert.



Ab initio-Rechnungen

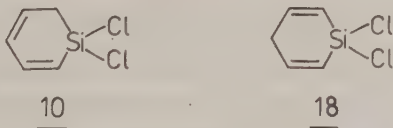
Um abzuklären, ob Silin (1) intramolekular isomerisieren würde, um einer Doppelbindung am Silicium auszuweichen, wurden am C_5H_6Si -System ab initio-Rechnungen auf STO-3G-Basis durchgeführt. Nach deren Ergebnissen ist Silin ein thermodynamisch stabiles Molekül, das energetisch deutlich unter Dewarsilin (9)



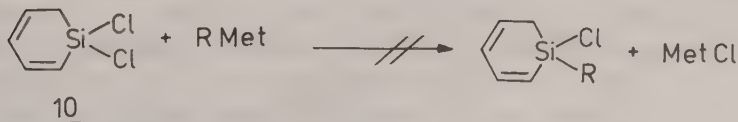
liegt. Silin hat ein über alle sechs schweren Ringatome verteiltes π -Elektronensystem, durchaus vergleichbar mit dem des Benzols. Seine aromatische Stabilisierungsenergie beträgt etwa 2/3 von der des Benzols. Dennoch ist es ein hochreaktives Molekül, denn das Silicium ist positiv polarisiert, deutliche negative Ladungsanteile treten an den Kohlenstoffen in ortho- und para-Stellung zum Silicium auf.

Versuche zur Dimerisierung von Silin

Von den nur wenigen bekannten in den C-Positionen unsubstituierten Silacyclohexadienen erwies sich 1,1-Dichlor-1-silacyclohexa-2,4-dien (10) als geeignetes Ausgangsmolekül für weitere Synthesen. Daneben stand das bislang unbekannte 1,1-Dichlor-1-silacyclohexa-2,5-dien (18) zur Verfügung. Eine Funktionalisierung in α -Stellung



zum Silicium gelang bei 10 nicht, ebenso mißlingen alle Versuche, nur eines der beiden Cl-Atome durch einen Alkylrest zu ersetzen.



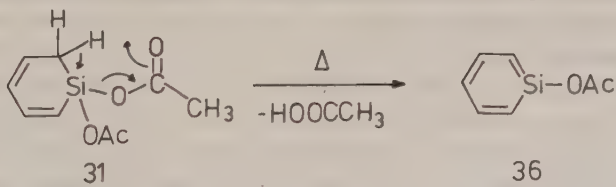
Diese Synthesemöglichkeiten wurden genutzt, um geeignete Vorstufen für die HX-Eliminierung in die Hand zu bekommen.

Massenspektroskopische Untersuchungen

Im Massenspektrometer ist die HX-Eliminierung aus diesen Vorstufen die bevorzugte Reaktion. Die Intensität des Silin-peaks ist stark abhängig von der Abgangsgruppe HX und vom verbleibenden Rest. Verbleibt am Silicium eine Bindung zu einem Sauerstoff- oder Stickstoffatom, wiez.B. in 24, 31 und 33, so treten extrem intensive Silinpeaks auf, die auf eine Stabilisierung des Silins durch solche Substituenten schließen lassen.

Erzeugung von Silin durch thermische Eliminierung

1,1-Diacetoxy-1-silacyclohexadien (31) erwies sich als der beste der zur Verfügung stehenden Silinvorläufer. Die Acetoxygruppe ist einerseits thermisch über einen für die Esterpyrolyse typischen Sechsringübergangszustand leicht abgespaltbar, andererseits stabilisiert sie Silin am besten. Die HOAc-Eliminierung ließ sich bequem



erreichen. Sowohl bei der photoelektronenspektroskopischen Verfolgung der Thermolyse von 31, wie auch bei der präparativen Pyrolyse wurde Essigsäure gefunden. Das gebildete Acetoxysilin (36) führte trotz der verwendeten geringen Drücke nur zu Polymeren. Ein Dimeres war nicht zu isolieren.

Die mitgeteilten Ergebnisse berechtigen zu der Hoffnung, daß einerseits durch Verbesserung im Einlaßsystem des PE-Spektrometers ein Photoelektronenspektrum von 36 in Kürze aufgenommen werden kann. Andererseits muß es, sobald entsprechende apparative Voraussetzungen geschaffen sind, möglich sein, die Pyrolyseprodukte unmittelbar nach ihrer Entstehung direkt auf ein gekühltes Fenster aufzudampfen und IR- und UV-spektroskopisch zu vermessen. Auf diese Weise wird eine ganze Palette unterschiedlich substituierter Silabenzole zu erfassen sein.

D EXPERIMENTELLER TEIL

Allgemeine Hinweise

Spektrographen

NMR: VARIAN EM 360, T 60, A 60A, XL 100

Die angegebenen chemischen Verschiebungen beziehen sich
- soweit nicht anders vermerkt - auf TMS als internen
Standard und sind in ppm auf der δ -Skala angegeben.

IR: BECKMAN IR 8, PERKIN-ELMER 157

UV: CARY 15

MS: VARIAN MAT CH 7, VARIAN MAT 711

Gaschromatographen

- a) PERKIN-ELMER 900 Analytical GC mit FID und WLD, mit Integrator
Autolab System I der Firma SPECTRA PHYSIKS AUTOLAB GmbH, Darmstadt
- b) PERKIN-ELMER F 21 Preparative GC mit FID
- c) VARIAN AEROGRAPH 2700 mit MS-Kopplung
- d) BECKMAN Gaschromatograph GC-M
- e) VARIAN AEROGRAPH 1700
- f) AEROGRAPH, WILKENS, A-90-P

GC-Säulen

- a) 3 m Apiezon M, 1/2 Zoll-Stahlsäule
- b) 1,6 m SE 52, 1/8 Zoll - "
- c) 1,6 m SE 30, 1/4 Zoll - "

Hg-Höchstdruckbrenner

- a) OSRAM HBO 200 W mit Gehäuse der Firma WILD, München

Hg-Niederdrucklampen

- b) Spirallampe, 254 nm, 150 W der Firma GRÄNTZEL, Karlsruhe
(Zur Belichtung in Edelgasmatrizes, Versuch B 5.5, vgl. Lit.
zit. 73)

Rechner

- a) HEWLET-PACKARD HP 25, programmierbar
- b) TEXAS INSTRUMENTS TI 59, programmierbar
- c) System TR 440, Computer Gesellschaft Konstanz mbH,
im Rechenzentrum der Universität Marburg
- d) IBM 360/91, im Universitätsrechenzentrum, Darmstadt,
über Terminal im Marburger Rechenzentrum

Destillation

Drehbandkolonne der Firma NORMAG mit 1 m Kolonnenlänge

Allgemeine Arbeitsmethoden

Alle Umsetzungen mit Siliciumverbindungen wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre trockenen Stickstoffs oder reinen Argons ausgeführt. Der verwendete Stickstoff wurde mit einer NORMAG-Gasreinigungsanlage O_2 - und H_2O -frei gemacht. Die verwendeten Lösungsmittel waren sorgfältig getrocknet, vor Gebrauch frisch destilliert und mit N_2 oder Ar gesättigt. Als Gefäße wurden Schliffkolben mit Hahnansatz ("Stickstoffkolben") verwendet, die Apparaturen wurden über eine festverlegte N_2 -Leitung mit Schutzgas gespült; die Reaktionsgefäße wurden grundsätzlich mehrmals ausgeheizt, evakuiert und mit Schutzgas gespült. Lösungsmittel wurden nie mit einem Rotavapor abgezogen, sondern unter Rühren bei vermindertem Druck über eine Kolonne abdestilliert. Für Reaktionen, bei denen feste Nebenprodukte entstanden, waren spezielle Stickstoffkolben mit seitlicher Fritte und Schliffkernansatz angefertigt worden, die ein Abtrennen ohne Umgießen in eine Stickstofffritte ermöglichten. Für viele Reaktionen in kleinen Ansätzen erwiesen sich Doppelschlenkgefäße als sinnvoll.

Ausgangsverbindungen

Si_2Cl_6 wurde über die Firma ALFA, Europe Products, Rotterdam, bezogen.

1 Ab initio-Rechnungen mit dem GAUSSIAN 70-Programm

1.1 Eingabe

Die Koordinaten einer zu berechnenden Molekülstruktur mußten bei der von uns verwendeten Version von GAUSSIAN 70 über eine sogenannte Z-Matrix per Lochkarte eingelesen werden.

Tabelle 21 Aufbau einer Z-Matrix (Beispiel, Anfang der Silin-Eingabe):

(Z ₀)	AN	Z ₁	BL	Z ₂	ALPHA	Z ₃	BETA	(Z ₄)
(1)	14							
(2)	6	1	1.720					
(3)	6	2	1.370	1	119.20			
(4)	6	3	1.400	2	124.80	1	0.0	(0)

Bedeutung:

Z₀: Laufende Nummer der eingegebenen Atome, wird vom Rechner gezählt, wird nicht eingegeben

AN: Atomnummer, Ordnungszahl des eingegebenen Atoms. Wenn AN = 0, wird dieser Punkt nicht als Atom gewertet, man kann sich aber auf ihn als geometrischen Hilfspunkt beziehen("Dummy").

Z₁: Bezugsnummer für BL, bezieht sich auf durch Z₀ festgelegte Numerierung

BL: Bindungslänge, Abstand zwischen Z₁ und der laufenden Nummer Z₀ (Z₁ = beliebiger vorher eingegebener Punkt)

Z₂: wie Z₁, zweiter Bezugspunkt für Winkeleingabe ALPHA

ALPHA: Winkel Z₀Z₁Z₂

Z₃: wie Z₁, dritter Bezugspunkt für Diederwinkel BETA

BETA: Diederwinkel, den die beiden Dreiecke Z₃Z₂Z₁ und Z₀Z₂Z₁ miteinander bilden

Diese Eingabeart für räumliche Strukturen wurde fast immer gewählt. Für symmetrische Strukturen wie Methylgruppen, deren eines H in der Ebene, eins unter und eins um den gleichen Betrag über der Ebene liegt, kann man statt des Diederwinkels BETA einen weiteren Winkel (wie ALPHA) angeben und mit Z₄ = ± 1 andeuten, ob unter oder über der Ebene gemeint ist - bei sonst identischen Angaben. Wird Z₄ nicht eingegeben, so setzt es der Rechner gleich 0.

Intern legt der Rechner ein Koordinatensystem an, und zwar mit dem Nullpunkt in $Z_0=1$, der z-Achse in Richtung auf $Z_0=2$, der dritte Punkt spannt die XZ-Ebene, so daß planare Moleküle nur x- und z-Koordinaten haben. Symmetrien im Molekül vereinfachen die Eingabe leider nicht. Durch geeignete Wahl der ersten Punkte oder durch Zusatz von Dummys kann man bei der Eingabe also die interne Lage des Moleküls beeinflussen, was besonders wichtig für die Auswertung der Orbitale ist, da diese gemäß dem internen Koordinatensystem ausgedruckt werden.

Ein Normallauf berechnet die Gesamtenergie des Moleküls und gibt zur Überprüfung eine Entfernungsmatrix aus. Die Molekülorbitale, eine Elektronendichtematrix, eine Mulliken-Populationsanalyse aller Elektronen, Angaben über die Orbitalladungen, die Ladungsdichten an und zwischen den Atomen und die Dipolmomente in allen Richtungen vervollständigen den Ausdruck.

1.2 Optimierungen

Die von uns verwendete Version von GAUSSIAN 70 hatte nur wenig Programmierkomfort. Sie optimierte nicht selbständig. Daher mußte jede Eingabegröße extra einzeln optimiert werden. Das Programm war nicht in der Lage, sich mitändernde Größen selbst zu erkennen und dann entsprechend zu berücksichtigen. Das führte zu erheblichen Nachteilen, weil beispielsweise, wenn eine Seitenlänge variiert wurde, sich die Winkel nicht linear, sondern über trigonometrische Funktionen mitänderten, andererseits die Winkel aber nur linear variiert werden konnten. Demnach mußte öfter nacheinander dieselbe Größe variiert werden, um für kleine Änderungen die Variation linear annähern zu können. Ein weiterer erheblicher Nachteil war, daß die neue, optimierte Geometrie nicht vom Programm gespeichert werden konnte, sondern stets wieder von neuem auf Lochkarten geschrieben werden mußte.

Eine Optimierung ging also folgendermaßen vor sich: Zu einem normalen Datensatz wurde die Nummer der zu variiierenden Größe (jede Angabe in der z-Matrix erhielt eine laufende Nummer) und der Betrag, um den sie variiert werden sollte, zugefügt. Dieser Betrag sollte bei der ersten Variation groß sein und erst später kleiner werden, sonst könnten Minima "übersehen" werden. Zusätzlich mußten alle Größen aufgezählt werden, die mitvariiert werden

sollten - die sich also quasi automatisch mitänderten - und die Beträge, um die sie sich ändern sollten. Letzteres verlangte viel Rechenarbeit vor der Eingabe. Es wurde von der Molekülgeometrie eine Computersimulation mit Hilfe des programmierbaren Taschenrechners HP 25 (später TI 59 mit erheblich größerer Kapazität) aufgestellt, so daß die Variation simuliert und so die sich mitändernden Größen ermittelt werden konnten. Die Werte dieser Änderungen wurden linear angenähert und über Lochkarte eingegeben.

Das Programm optimiert auf die folgende Art: Gesucht wird nach einem Minimum der Gesamtenergie des Moleküls. Um dieses zu finden, wird zunächst ein normaler Lauf ausgeführt, dann die betreffende Größe mit ihren Abhängigen in eine Richtung um den angegebenen Betrag variiert und wieder die Gesamtenergie ausgerechnet. Ist diese kleiner als die vorige, so wird einmal weiter in dieselbe Richtung gegangen, wenn nicht, in die entgegengesetzte. Durch die drei so erhaltenen Punkte auf einem Energie/Variable-Graph wird eine Parabel gelegt und so das Energieminimum gesucht und der zugehörige Wert der Variablen gefunden. Die Methode ist gut, wenn der Ausgangswert in der Nähe des gesuchten Optimalwertes liegt. Anderenfalls ist sie sehr ungenau. Wichtig sind also möglichst gute Startdaten.

Optimierungsstrategie: Ausgehend von einer möglichst "vernünftigen" Startgeometrie wird zunächst das Ringgerüst optimiert, wobei Bindungslängen wichtiger sind als Winkel. Ändert sich auch beim wiederholten Durchlauf die Gesamtenergie nicht mehr wesentlich, werden die Daten der Wasserstoffe optimiert, und danach zur Überprüfung noch einmal alles.

1.3 Spezifische Details für die einzelnen Moleküle:

Benzol (14)

Konstant blieben: Planarität, Winkel alle 120° .

Variiert wurden: C-C-Abstand, C-H-Abstand.

Dewarbenzol (13)

Konstant blieben: bekannte Symmetrie, zwei planare C_4 -Vierecke.

Variiert wurden: C-C-Brücke, C=C-Doppel- und C-C-Einfachbindung, Faltwinkel, Zentral-H-Winkel, Flächen-H-Winkel, Flächen-H-Diederwinkel.

Silin (1)

Konstant blieben: Planarität (wie man sich leicht überlegen kann, führt jedes Abweichen aus der Ebene zu einer stärkeren Gesamtwinkeldeformation und geringerer p-Orbitalüberlappung), C_{2v} -Symmetrie.

Variiert wurden: alle anderen Größen. Zur Computersimulation wurden einfache geometrische Zusammenhänge zweier benachbarter Dreiecke ausgenutzt (es wurde eine Molekülhälfte simuliert; also ein Viereck, von dem 4 Winkel und 3 Seiten Eingabegrößen waren).

Dewarsilin (9)

Konstant blieben: Planarität der SiC_3 -Vierecke, die Spiegelebene durch Brücken-Si-C-Bindung.

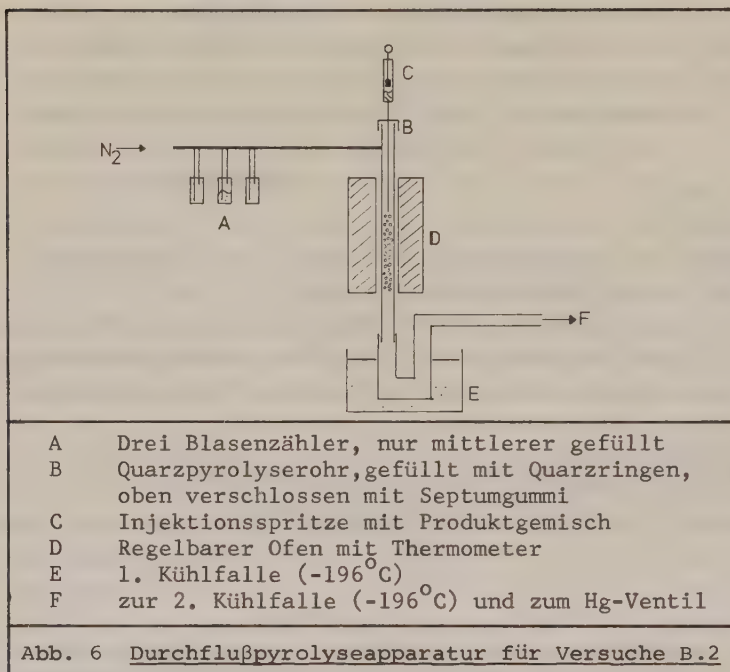
Variiert wurden: alle anderen Größen; Computersimulation ähnlich wie bei Silin (hier einfacher, da von dem Viereck 4 Seiten und 4 Winkel Eingabegrößen waren).

Konvergenzkriterium:

Es wurde optimiert, bis sich die Gesamtenergie um weniger als ± 0.00008 a. u. (0.05 kcal/mol; 0.2 kJ/mol) änderte.

2 Darstellung und Isolierung der 1,1-Dichlor-1-sila-cyclohexadiene (10 und 18)

2.1 Copyrolyse von Si_2Cl_6 mit Dicyclopentadien



17 ml (26.86 g, 100 mmol) Si_2Cl_6 und 13 ml (12.8 g, 97 mmol) Dicyclopentadien wurden in einer 50 ml-Spritze mit Hahn (Fa. Henke-Sass, Wolf; Tuttlingen) innig vermischt und innerhalb von 90 min bei schwachem N_2 -Strom (Verweilzeit ca. 5 sec) direkt in die heiße Zone des Pyrolyserohres (540°C) eingespritzt. Die Kühlfalle enthielt nach dem Auftauen ca. 38 g einer braungelben, an der Luft stark rauchenden Flüssigkeit, deren Gehalt an 10 und 18 ca 25 % (ca. 50 % Ausbeute bezogen auf Si_2Cl_6) betrug.

2.2 Trennung des Reaktionsgemisches

Um für die letzte fraktionierte Destillation noch genügend Substanz zu haben, mußte von mindestens 200g Rohpyrolysat ausgegangen werden. Dieses mußte gekühlt gelagert werden (-25°C), um die Dimerisation des Cyclopentadiens zu verhindern, denn Dicyclopentadien war destillativ nicht von 10 zu trennen.

Die leichtflüchtigen Bestandteile des Pyrolyсата (im wesentlichen SiCl_4 und Cyclopentadien) wurden bei 0°C und leichtem Vakuum (60 bis 20 Torr) abdestilliert, der Rückstand wurde einer Drehbandkolonnendestillation unterzogen. 200 g Rohpyrolysat lieferten 90 g Rohprodukt. Um die Silacyclohexadiene zu schonen (vgl. B.2.2), wurde bei der folgenden Vakuumdestillation an der Drehbandkolonne mit niedriger Temperatur begonnen und erst gegen Ende der Destillation kurzzeitig über 140°C Badtemperatur geheizt. Der Kolonnenkopf wurde auf -10°C gekühlt, da sonst zu viel 10 in die Kühlfalle übergetrieben wurde. Der Verlauf einer typischen Destillation des Rohproduktes ist in Tabelle 22 dargestellt.

GC-Trennung

Aus den reinsten Fraktionen ließ sich mit großen Verlusten fast völlig reines 10 gewinnen (Säule A, $T = 120^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{N}_2} = 0.8 \text{ atü}$, $30 \mu\text{l}$), Ausbeute ca. 20 %. Eine Trennung der beiden Isomere 10 und 18 in präparativem Maßstab war gaschromatographisch nicht möglich.

1,1-Dichlor-1-silacyclohexa-2,4-dien (10) $\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_2\text{Si}$ (165.09)

Kp_{750} (Zers.): 156°C

Kp_{20} : 65°C

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4/TMS): $\delta = 2.15$ ($\text{H}^6, 2, \text{d}$), $5.92\text{--}6.22$ ($\text{H}^{2,4,5}, 3, \text{m}$),
 $6.74\text{--}7.00$ ($\text{H}^3, 1, \text{m}$).

UV (Pentan): 264 nm ($\epsilon = 5470$)

Massenspektrum:

M^+ (hochaufgelöst): gef. 163.9616

ber. 163.96158

m/e (rel. Int.) = 166 (5.7), 164 (8.0), 130 (2.4), 128 (8.0),
93 (2.3), 66 (100.0), 63 (11.8), 39 (9.1).

Tabelle 22 Destillationstabelle von 90 g Rohprodukt von 10 und 18 an der Drehbandkolonne

Zeit/min	Ölbadtemp./°C	Druck/Torr	Siedepunkt/°C	Masse/g	Substanz
70	30 bis 100	70 bis 50	-2 bis 12	5.6	Reste C ₅ H ₆ , SiCl ₄
170	110	35	57 bis 70	24.1	Si ₂ Cl ₆ (74 %), <u>10</u> (26 %)
350	110 bis 120	30	ca. 70	15.9	<u>10</u> (60 %), <u>18</u> (10 %)
430	120	30 bis 6	70 bis 52	6.0	<u>10</u> (50 %), <u>18</u> (50 %)
490	140	6 bis 0.2	50 bis 30	9.0	<u>10</u> (10 %), <u>18</u> (80 %)
550	160	ca. 0.2	ca. 60	1.1	<u>10</u> und <u>18</u> (ca. 10 %), unbekannter KW
In der Kühlfalle (-196°C) wurden gefunden				4.2	Reste C ₅ H ₆ , SiCl ₄
Rückstand gelbbraun, an Luft blauschwarz verfärbend; bei Raumtemperatur sehr zähe Masse				24.0	höhermolekulare Cl- und Si-haltige Produkte
In Summa ergeben sich an Ausbeuten:					
13.5 g <u>10</u> (16.9 % Ausbeute bezogen auf 130 g eingesetztes Si ₂ Cl ₆)					
<u>12.0 g 18</u> (15.0 % Ausbeute bezogen auf 130 g eingesetztes Si ₂ Cl ₆)*					
25.5 g <u>10</u> und <u>18</u> (31.9 % Gesamtausbeute an Silacyclohexadienen, bezogen auf Si ₂ Cl ₆)					
*Bemerkung: Diese Ausbeute an <u>18</u> ist die höchste von allen durchgeführten Synthesen, meist fiel dieses Isomere nur im Verhältnis 1:2 oder 1:3 an.					

1,1-Dichlor-1-silacyclohexan-2,5-dien (18) $C_6H_6Cl_2Si$ (165.09)

Kp₇₅₀: Zers.

Kp₂₀: 70°C

¹H-NMR (CCl₄/TMS): δ = 2.92 (H⁴, 2, m) 5.67-6.05 (H^{2,6}, 2, m)
6.40-6.90 (H^{3,5}, 2, m).

UV (Pentan): Endabsorption ab 230 nm

Massenspektrum: M⁺ (hochaufgelöst) gef. 163.9615

ber. 163.96158

m/e (rel. Int.) = 166 (5.4), 164 (8.7), 130 (2.4),
129 (3.6), 128 (8.3), 93 (2.0),
66 (100.0), 63 (14.0), 39 (10.9).

3 Reaktionen mit 1,1-Dichlor-1-silacyclohexadienen (10 und 18) und ihren Derivaten

3.1 Versuche zur α -Bromierung von 1,1-Dichlor-1-silacyclo- hexa-2,4-dien (10)

3.1.1 Mit NBS

1.53 g (10 mmol) 10 und 1.7 g (10 mmol) NBS wurden zusammen mit 15 mg AIBN als Katalysator in 25 ml CCl₄ langsam auf 80°C erhitzt (Rfl.-Kühler, N₂-Aufsatz, kein Rühren). Nach 30 min Sieden setzte die Reaktion ein und war nach wenigen Minuten abgelaufen. 15 min Nachreaktionszeit. NBS hatte sich teilweise schwarz verfärbt. Keine identifizierbaren neuen Produkte. Entsprechend negativ war auch das Ergebnis bei niedrigeren Temperaturen, längeren Reaktionszeiten, Verwendung von BPO als Katalysator, ganz allgemein bei Variation aller Bedingungen in weiten Grenzen.

3.1.2 Mit CCl₃Br

Vorversuche im Quarz-NMR-Rohr [Ansatz: 0.24 g (0.2 ml = 1.5 mmol) 10 und 0.29 g (0.14 ml = 1.5 mmol) CCl₃Br]:

1. Belichtung: 5 h mit Hg-Höchstdruckbrenner a: keine Umsetzung.
2. Belichtung: Mehrstündig, stündliche NMR-Überwachung, mit Hg-Niederdrucklampe b, keine gewünschte Umsetzung, Bromentwicklung (Braunfärbung), allmähliches Verschwinden des Ausgangsmaterials.

3. Blindversuch zu 2.: Gleiche Bedingungen wie 2., Aceton statt 10, Lsg. blieb farblos, es erfolgte Bromierung des Acetons.

3.2 Versuche zur Derivatisierung am Silicium

3.2.1 Umsetzungen von 10 mit lithiumorganischen Reagenzien

Bemerkungen zur Monoalkylierung: eine große Anzahl von Versuchen wurde unternommen, um nur ein Chlor gegen eine Alkylgruppe, meist eine Methylgruppe, auszutauschen. Inzwischen ist die prinzipielle Unmöglichkeit dieser Reaktion erkannt (vgl. B 3.2 1 und 2). Aufgrund der Anionisierung bildet sich aus dem Monoaddukt zwangsläufig Polymeres (oder Diaddukt, welches in einer Konkurrenzreaktion entsteht). Daher sei hier nur die Dimethylierung beschrieben.

Darstellung von 1,1-Dimethyl-1-silacyclohexadien (20 und 22)

0.2 g (1.2 mmol) 10 wurden in 10 ml Et₂O gelöst und unter ständigem Rühren bei -40°C tropfenweise 6 ml einer 1.6 molaren etherischen MeLi-Lösung hinzugegeben. Unter Rühren wurde langsam bis RT aufgewärmt. Ab -24°C trat eine gelbe Trübung durch einsetzende Reaktion ein. Nach Hydrolyse des MeLi-Überschusses mit 1 ml H₂O, Abtrennen der Et₂O-Phase, Trocknen über MgSO₄ und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand umkondensiert und ergab ca. 50 mg (ca. 30 % Ausbeute) eines Gemisches der beiden Isomeren (2,4- und 2,5-Dien) 20 und 22.

1,1-Dimethyl-1-silacyclohexadien (Isomerengemisch, 2,4-dien (20) und 2,5-dien (22)) C₇H₁₂Si (124.25)

¹H-NMR (Signale von 20): δ = 0.11 (H^{CH₃}, 6, s), 1.50 (H⁶, 2, d)
5.55-6.10 (H^{2,4,5}, 3, m), 6.39-6.80 (H³, 1, m).

¹H-NMR (Signale von 22): δ = 0.13 (H^{CH₃}, 6, s), 2.92 (H⁴, 2, m),
5.63-6.30 (H^{2,6}, 2, m), 6.60-7.07 (H^{3,5}, 2, m).

Massenspektrum: m/e (rel. Int.) = 124 (M, 35.8), 109 (31.6),
108 (2.3), 95 (14.1), 93 (3.1),
73 (40.2), 59 (21.6) 44 (17.4)
28 (100.0).

3.2.2 Umsetzungen von 10 mit magnesiumorganischen Reagenzien

Bemerkungen: Alle diese Umsetzungen hatten das Ziel der Mono-substitution, daher gilt dieselbe Bemerkung wie zu 3.2.1. Disubstitution wäre bei den weniger sperrigen Substituenten sicher möglich gewesen, wurde aber nicht angestrebt. Zu den mißlungenen Versuchen seien hier die Literaturstellen angegeben, nach denen sie in kleinem Maßstab analog durchgeführt worden sind.

t-BuMgBr: Lit. zit. 54.

MeMgCl: Lit. zit. 20.

ØMgBr: Lit. zit. 20.

3.2.3 Hydrierung mit LiAlH₄

1-Silacyclohexa-2,4-dien (7) C₅H₈Si (96.2):

10.6 g (64 mmol) 10 wurden in 20 ml Et₂O gelöst und mittels eines Tropftrichters langsam zu 1.5 g (40 mmol, also leichter Überschuß) LiAlH₄ - aufgeschlämmt in 20 ml Et₂O - unter ständigem Rühren bei 0°C unter N₂ gegeben. Nachreaktionszeit: 1 h bei RT. Alle flüchtigen Komponenten des Reaktionsgemisches wurden in eine Kühlfalle überführt und dann fraktioniert. Nach Abziehen des Et₂O wurden als Hauptfraktion 5.3 g (86 % d. Th.) 7 erhalten.

Klare, farblose Flüssigkeit.

Kp₂₅: 20°C.

¹H-NMR (CCl₄/TMS): δ = 1.47-1.73 (H⁶, 2,m), 3.87-4.13 (H^{Si1}, 2,t),
5.55-5.95 (H^{2,4,5}, 3,m), 6.45-6.87 (H³, 1,m).

UV (Ethanol): 262 nm (ε = 5220)

Massenspektrum: M⁺ (hochaufgelöst) gef. 96.0396

ber. 96.03953

m/e (rel. Int.) = 96 (25.2), 95 (12.4), 94 (1.5),
93 (7.6), 81 (3.4), 70 (4.2),
68 (6.6), 67 (5.9), 66 (15.7),
44 (2.5), 39 (3.9), 31 (100.0),
29 (39.5).

1-Silacyclohexa-2,5-dien (8) C_6H_8Si (96.2):

Darstellung verlief völlig analog zu oben.

Klare, farblose Flüssigkeit. Kp_{20} : 22°C.

1H -NMR (CCl_4/TMS): δ : 2.73-3.20 ($H^{4,2,m}$), 3.97-4.17 ($H^{Si,2,m}$),
5.53-5.93 ($H^{2,6,2,m}$), 6.53-6.90 ($H^{3,5,2,m}$).

UV (Ethanol): Endabsorption ab 230 nm.

3.2.4 - 7 Umsetzungen von substituierten 1-Silacyclohexa-2,4-dienen mit Nucleophilen

Versuche zur Darstellung von:

1,1-Dimethoxy-1-silacyclohexa-2,4-dien (24)

1-Chlor-1-methoxy-1-silacyclohexa-2,4-dien (25)

1-tert.-Butyloxy-1-chlor-1-silacyclohexa-2,4-dien (44)

1,1-Di-tert.-Butyloxy-1-silacyclohexa-2,4-dien (45)

1-Chlor-1-phenoxy-1-silacyclohexa-2,4-dien (27)

1,1-Diphenoxy-1-silacyclohexa-2,4-dien (28)

1,1-Dithiophenoxy-1-silacyclohexa-2,4-dien (29)

1-Chlor-1-thiophenoxy-1-silacyclohexa-2,4-dien (30)

1,1-Diacetoxy-1-silacyclohexa-2,4-dien (31)

1-Acetoxy-1-thiophenoxy-1-silacyclohexa-2,4-dien (32)

1,1-Bis(dimethylamino)-1-silacyclohexa-2,4-dien (33)

Vorbemerkung: Präparativ wie mechanistisch sind die folgenden Versuche zu den oben aufgezählten Verbindungen, alle ausgehend von 10, sehr ähnlich und können daher tabellarisch zusammengefaßt werden (Tabelle 23).

Allgemeine Versuchsvorschriften für den Halbmikromaßstab (1.2 mmol)

Die berechnete Menge nucleophiles Reagenz wird in 5 ml Et_2O gelöst oder suspendiert in einem 20 ml-Kölbchen vorgelegt. Das Kölbchen ist mit Schutzgas gefüllt und mit einem Septumgummi verschlossen. Gerührt wird mittels eines Magnetrührers. Nach Kühlen auf eine so tiefe Temperatur, daß die Reaktanden noch nicht reagieren (zum Druckausgleich muß mit einer Spritze Schutzgas in das Kölbchen gegeben werden), wird unter ständigem

Rühren mittels einer Injektionsspritze langsam eine etherische Lösung von 10 hinzugegeben (200 mg = 1.2 mmol in 5 ml Et₂O). Durch Warmwerdenlassen der Kühlflüssigkeit (Methanol/Trockeneis für -78°C; Et₂O, fest/Et₂O, flüssig für ca. -110°C) kommt die Temperatur über Nacht auf RT. Bei weniger reaktiven Nucleophilen wird noch eine Stunde bei 40°C gerührt. Der Septumgummi muß beim Erwärmen festgeklammert sein, zum Druckausgleich dient eine Injektionsnadel. Zur Aufarbeitung wurden die festen Bestandteile mit einer Zentrifuge abgetrennt, die Lösung vom Bodensatz dekantiert, der Ether abdestilliert und der Rückstand einmal umkondensiert. Die Ausbeute - vor allem bei den Diaddukten - war meist quantitativ.

Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der nucleophilen Reagenzien (NaOMe, KO $\emptyset$, KS $\emptyset$)

Gereinigtes blankes Alkalimetallblech wird in Ether in einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Rührer vorgelegt. Unter ständigem Rühren und anfänglichem Kühlen, später leichtem Wärmen mit einem Wasserbad, wird ein leichter Überschuß an Alkohol (oder Thiol) - in Ether gelöst - mit einem Tropftrichter langsam in den Kolben gegeben und unter Rückfluß weitergerührt, bis alles Metall gelöst ist. Danach wird der Ether abdestilliert und der Rückstand durch stundenlanges Trocknen im Hochvakuum völlig alkoholfrei gemacht. Um Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit zu vermeiden, werden die so gewonnenen Reagenzien unter Schutzgas aufbewahrt.

Tabelle 23 Reaktionen von 1-Silacyclohexa-2,4-dienen mit nucleophilen Reagenzien

Reaktionsnummer	Reagenz ^{a)} (Nucleophil)	Masse Reagenz in mg	Molverh. Reagenz/ Substrat	Substrat ^{b)}	Produkte (Produkt- verhältnis)
1	NaOMe	65	1.0	<u>10</u>	<u>10</u> , <u>25</u> , <u>24</u> (<u>1</u> : <u>1</u> : <u>2</u>)
2	NaOMe	150	2.3	<u>10</u>	<u>24</u>
3	KO $\emptyset$	158	1.0	<u>10</u>	<u>10</u> , <u>27</u> , <u>28</u> (<u>1</u> : <u>1</u> : <u>1</u>)
4	KO $\emptyset$	400	3.0	<u>10</u>	<u>28</u>
5	KOt-Bu	135	1.0	<u>10</u>	<u>10</u> , Nebenprodukt
6	KOt-Bu	300	2.2	<u>10</u>	--
7	NaOAc	300	3.7	<u>10</u>	<u>31</u>
8	NaOAc	70	1.0	<u>30</u> (0.84)	<u>30</u> , <u>32</u> , <u>31</u> (<u>1</u> : <u>1</u> : <u>1</u>)
9	KS $\emptyset$	178	1.0	<u>10</u>	<u>10</u> , <u>30</u> , <u>29</u> (<u>1</u> : <u>7</u> : <u>1</u>)
10	KS $\emptyset$	400	2.2	<u>10</u>	<u>29</u>
11	KS $\emptyset$	140	1.0	<u>31</u> (0.90)	<u>31</u> , <u>32</u> , <u>29</u> (<u>2</u> : <u>3</u> : <u>1</u>)
12	HNMe ₂	300	5.5	<u>10</u>	<u>33</u>

a) Die Reagenzien mußten völlig alkohol- bzw. thioolfrei sein, da sonst durch die bei der Reaktion mit 10 entstehende HCl die Silacyclen stört hätte. Nur das Amin ist basisch genug, um bei doppelt molar Zugabe die Salzsäure zu neutralisieren.

b) Alle Angaben beziehen sich auf 200 mg Substrat. Für 10 entspricht das 1.2 mmol, für andere Substrate ist die Molmenge in Klammern angegeben.

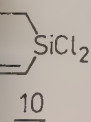
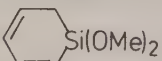
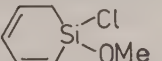
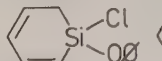
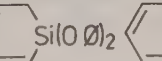
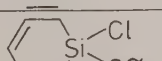
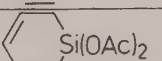
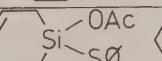
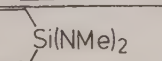
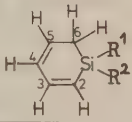
(feste enprod.)	Start- reaktions- temperatur in °C	Reaktions- dauer (Nachrühr- zeit b.35°C)	Bemerkungen
NaCl	-78	15 h	Bedingungen wurden über weite Bereiche variiert, nie mehr an <u>25</u> zu erhalten
NaCl NaOMe	-78	15 h (1 h)	bei leichtem Überschuß quantitativer Umsatz
KCl	-78	16 h	keine höhere Ausbeute an <u>27</u> zu erreichen
KCl KOØ	-78	15 h (1 h)	es entstehen einige Nebenprodukte (basische Zersetzung von <u>7</u> und <u>28</u>)
KCl lymere	-78	10 h	trotz Variation keine gewünschten Produkte
KCl lymere	-78	0.5- 15 h	trotz Variation fast nur Polymere
NaCl NaOAc	-78	13 h	bei äquimolarer Zugabe war nie Mono-OAc-Verbindung zu erhalten, sondern <u>10</u> und <u>31</u> (1:1)
NaCl NaSØ)	-78	12 h	nicht aufarbeitbar wegen Empfindlichkeit der Produkte
KCl	-78	15 h	durch leichte Variationen läßt sich fast reines <u>30</u> erhalten
KCl	-78	15 h	Nicht erwärmen! Ø ₂ S ₂ -Bildung
KOAc	-78	16 h	Produkte nicht trennbar, Ø ₂ S ₂ -Bildung
1. HNMe ₂	-110	2 h	Mono-NMe ₂ -Verbindung wurde nicht versucht
 <u>10</u>	 <u>24</u>  <u>25</u>  <u>27</u>  <u>28</u>  <u>29</u>  <u>30</u>  <u>31</u>  <u>32</u>  <u>33</u>		

Tabelle 24 Meßdaten der dargestellten 1-Silacyclohexa-2,4-diene ^{a)}

Name, (nur Name der Substituenten)	Nr.	Summenformel	Molmasse	
1,1-Dimethoxy-	<u>24</u>	$C_7H_{12}O_2Si$	156.26	
1-Chlor-1-methoxy-	<u>25</u>	C_6H_9ClOSi	160.68	
1-Chlor-1-phenoxy-	<u>27</u>	$C_{11}H_{11}ClOSi$	222.75	
1,1-Diphenoxy-	<u>28</u>	$C_{17}H_{16}O_2Si$	280.39	
1,1-Dithiophenoxy-	<u>29</u>	$C_{17}H_{16}S_2Si$	312.55	
1-Chlor-1-thiophenoxy-	<u>30</u>	$C_{11}H_{11}ClSSi$	238.82	
1,1-Diacetoxy-	<u>31</u>	$C_9H_{12}O_4Si$	212.28	
1-Acetoxy-1-thiophenoxy-	<u>32</u>	$C_{13}H_{14}O_2SSi$	262.40	
1,1-Bis(dimethylamino)-	<u>33</u>	$C_9H_{18}N_2Si$	182.27	

a) Die Reinheit der in 200 mg-Ansätzen hergestellten Substanzen reichte nur für Massen- und NMR-Spektren. Die in größeren Mengen dargestellten Substanzen konnten besser gereinigt werden, siehe unten.

peak hochaufgel.) ^{b)} (ber.)	¹ H-NMR-Spektrum/ δ			 R ¹ , R ²
	H ⁵ (d)	H ³ (m)	H ^{2,4,5} (m)	
6.0602 6.06065)	1.48	6.57-6.98	5.60-6.00	R ¹ R ² = OCH ₃ : 3.33 (s)
0.0110 0.0111)	1.82	6.57-7.00	5.57-5.98	R ¹ = Cl R ² = OCH ₃ : 3.50 (s)
2.0266 2.06765)	1.98	e)	5.93-6.65	R ¹ = Cl R ² = O $\emptyset$: 6.70-7.40 (m)
0.0921 0.09195)	1.80	e)	5.93-6.65	R ¹ R ² = O $\emptyset$: 6.70-7.40 (m)
---c) 2.04627)	1.80	6.50-6.87	5.63-6.00	R ¹ R ² = S $\emptyset$: 7.10-7.57 (m)
8.0040 8.00393)	1.92	6.43-t.v. ^{f)}	5.67-6.00	R ¹ = Cl R ² = S $\emptyset$: 6.90-7.47 (m)
2.0507 2.05047)	1.87	6.72-7.15	5.73-6.07	R ¹ R ² = OCOCH ₃ : 2.08 (s)
---d) 2.04837)	1.85	6.53-6.90	5.78-6.13	R ¹ = OCOCH ₃ : 2.03 (s) R ² = S $\emptyset$: 7.00-7.50 (m)
2.1239 2.12392)	1.83	6.53-6.93	5.77-6.10	R ¹ R ² = N(CH ₃) ₂ : 2.43 (s)

Weitere MS-Daten sind in Tabelle 20 in B.4.4 zusammengefaßt.
 Es war - auch mit FI - kein Molpeak im MS zu beobachten.
 Wegen zu geringer Intensität wurde der Molpeak nicht hochaufgelöst.
 Verdeckt unter O $\emptyset$ -Signalen.
 Teilweise verdeckt unter S $\emptyset$ -Signalen.

Spezielle Reinigungsmethoden für die Verbindungen 24, 25, 29 und 31:

Trennung von 10, 24 und 25: Um eine genügende Menge an 25 zu erhalten, war Reaktion 1 (vgl. Tabelle 23) mehrfach durchgeführt worden. Alle vereinigten Produktgemische, in CCl_4 gelöst, wurden gaschromatographisch getrennt (Säule A, Gerät b, $P_{\text{N}_2} = 0.7$ atü, 300-500 μl , $T = 150^\circ\text{C}$). Die Trennung war unvollkommen, die Silacyclen zersetzten sich bereits bei dieser Temperatur. Nur die Verbindungen 10 und 25 konnten als Gemisch massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Die Dimethoxyverbindung 24 war vollständig gespalten worden (Bildung von Dicyclopentadien).

Reinigung von 29

Verbindung 29 ist extrem thermolabil und spaltet schon bei der Darstellung die Si-S-Bindung, was zur Bildung von $\phi_2\text{S}_2$ führt. Diphenyldisulfid ist etwas flüchtiger als 29 und läßt sich daher sublimativ entfernen, allerdings sehr langsam. Reinigung von 100 mg: Vier Tage Sublimation bei Raumtemperatur und 10^{-4} Torr. Rückstand fast reines 29, und Diphenyldisulfid als Sublimat (Nadeln aus EtOH, F: $59-62^\circ\text{C}$).

Versuche zur Reindarstellung von 31:

Diese Verbindung wurde in größeren Mengen gebraucht und auch in höherer Reinheit als die anderen Silacyclen. Die Darstellung im großen Maßstab verlief analog zur oben angegebenen Vorschrift, nur wurden die festen Reaktionsnebenprodukte mit einer Stickstoff-fritte abgetrennt. Eine vollständige destillative Trennung war nicht möglich (Verbindung 31 siedet bei Normaldruck ziemlich hoch bei ca. $180-200^\circ\text{C}$, zersetzt sich aber schon ab ca. 140°C). Viele Versuche zur GC-Reinigung wurden unternommen. Analytisch wurde eine gute Trennung mit Gerät e und Säule B bei 150°C und 0.1 μl erzielt. Jedoch bildete sich stets etwas Essigsäure, was auf Zersetzung schließen ließ. Präparativ war eine Trennung nicht vollständig und zudem nur mit großen Verlusten möglich. 31 zersetzte sich bei allen angewandten Trennbedingungen und spaltete Essigsäure ab. Dabei kamen alle zur Verfügung stehenden präparativen Gaschromatographen (z. B. b und f) mit allen geeigneten Säulen (z. B. A und C) zum Einsatz.

Die PGC eignete sich folglich nicht zur Reinigung größerer Mengen.

Bei der fraktionierten Vakuumdestillation waren die ersten Fraktionen stärker verunreinigt als die letzten, die Verunreinigung siedete also früher. Die vorhandene Menge reichte für eine vollständige Trennung nicht aus. Aber durch längeres Abziehen der leichter flüchtigen Bestandteile im Vakuum bei Temperaturen dicht unterhalb des Siedepunktes von 31 war als Rückstand reines 31 zu gewinnen (0.03 Torr, 40 °C Badtemperatur, 14 h).

Kp_{0,03} von 31: 49°C.

5 Versuche zur Erzeugung von Silinen

5.1 Vorversuche zur HCl-Abspaltung aus 10 und 18 mit DBU

Die beiden isomeren Dichlorsilacyclohexadiene reagierten mit DBU völlig gleich. Eine etherische Lösung von 10 oder 18 bildete bei -100°C bei Zugabe von DBU sofort einen flockigen, gelben Niederschlag bestehend aus DBU·HCl und polymeren Reaktionsprodukten. Die etherische Lösung war frei von Silacyclohexadienen. Bei höheren Temperaturen verlief die Reaktion gleichartig. Sie war exotherm, ein definiertes Reaktionsprodukt war jedoch nicht nachzuweisen.

5.2 Dehydrierung von 1-Silacyclohexadienen (7 und 8)

Apparatur: Waagerechtes Pyrolysequarzrohr (Innendurchmesser 15 mm) mit Heizofen (Länge der Heizzone 25 cm), gefüllt mit granuliertem Palladium-Aktivkohle-Katalysator ^{a)} symmetrische Bestückung mit zwei Kölbchen (A und B) und Hähnen zum beidseitigen Evakuieren, Belüften und Hin- und Herkondensieren. Zusätzlich Anschluß für Manometer zur Verfolgung des Druckes während der Reaktion.

a) Der Katalysator wurde nach einer Literaturvorschrift ⁷⁵ hergestellt. Er wurde durch die Dehydrierung von Cyclohexan zu Benzol getestet.

Versuchsbeschreibung: 200 mg 7^{a)} (2.1 mmol) wurden in Kolben A bei -196°C vorgelegt und die Apparatur auf 10^{-1} Torr evakuiert. Dann wurde Kolben A langsam auf RT erwärmt und Kolben B auf -196°C gekühlt. Dabei stieg der Druck auf 10 Torr an. Nach zehnminütigem beidseitigem Kühlen (Druck fiel auf 5 Torr) wurde der entstandene H₂ abgezogen, um eine Rückreaktion zu vermeiden, und wieder auf 10^{-1} Torr evakuiert. Dann wurde umgekehrt wie oben verfahren und vom Kolben B in den Kolben A zurückkondensiert. Das Verfahren wurde wiederholt, bis sich kein H₂ mehr entwickelte. Es konnte keine identifizierbare Substanz isoliert werden, auch nicht beim Auswaschen des Katalysators mit CH₂Cl₂^{b)}.

5.3;4 Präparative Pyrolyse von Diacetoxysilacyclohexadien (31)

Apparatur: Von außen beheizbare Quarzrohre (Heizzone 25 cm lang, Innendurchmesser 15 bis 20 mm) gefüllt mit Quarzwolle oder Quarzringen, waagrecht aufgebaut. Über Schliffverbindungen auf der einen Seite verbunden mit dem Kolben für das Ausgangsmaterial (kühl- und heizbar), auf der anderen mit einer Kühlfalle (-196°C) oder einem von innen gekühlten Kühlfinger (-196°C) und dem Anschluß zur Hochvakuumpumpe. Möglichkeit zum Belüften mit Schutzgas. Schliffanschluß, um Lösungsmittel auf den Kühlfinger kondensieren zu können.

Versuchsbeschreibung: a) Vorversuche zur Ermittlung der Reaktionsbedingungen: 200 mg 31 (0.9 mmol) wurden jeweils eingesetzt und direkt vom Kühlfinger mit nachträglich aufkondensiertem CCl₄ in ein NMR-Rohr gespült. b) Hauptversuche: 1.00 g (4.7 mmol) 31 wurde in einem Kölbchen auf -196°C gekühlt, an die Apparatur angeschlossen, diese teilevakuiert und die Substanz vorsichtig entgast. Nach Wiedereinfrieren der Flüssigkeit und vollständigem Evakuieren bis auf 10^{-3} bis 10^{-4} Torr wurde die Substanz auf ca.

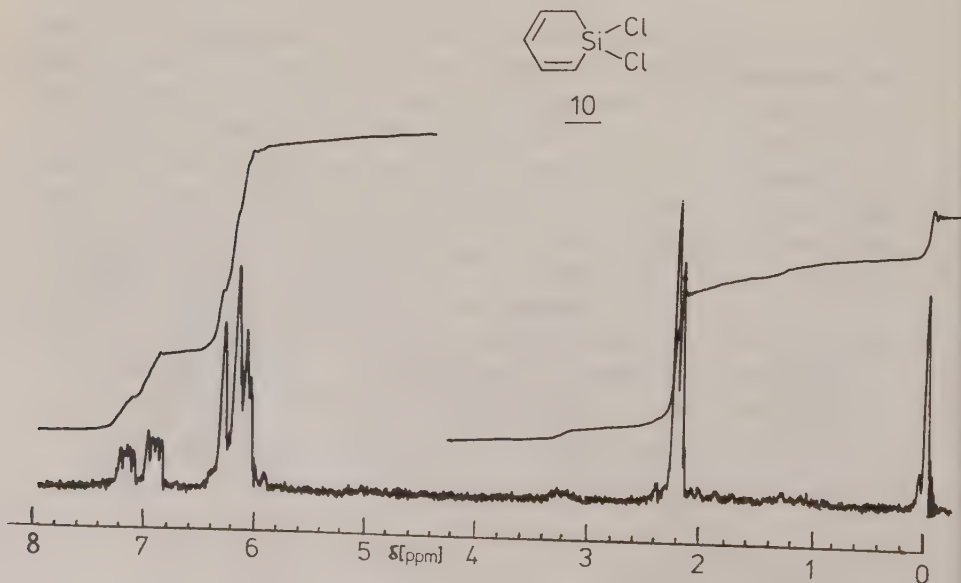
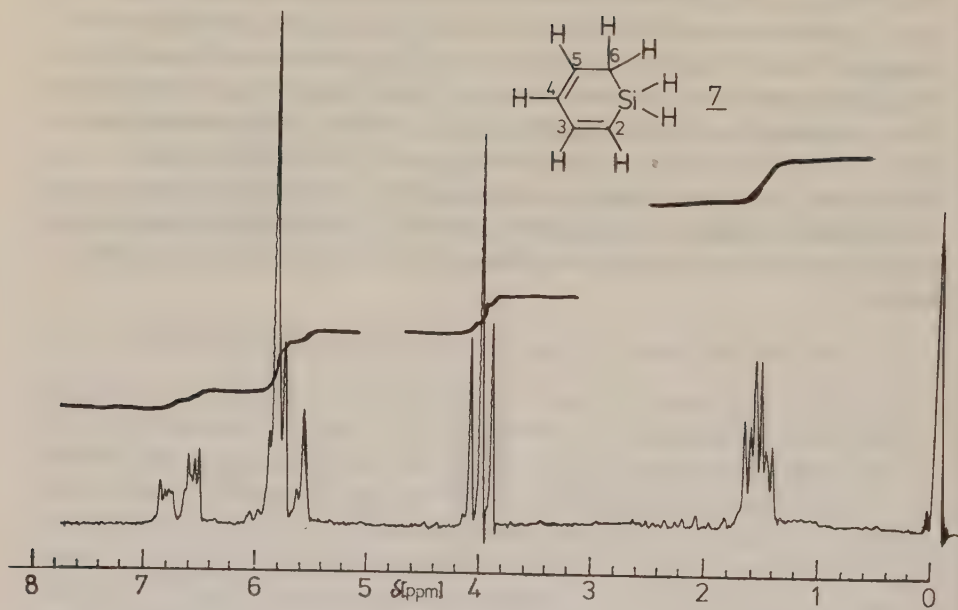
a) Substanz 8 führte zum gleichen Ergebnis.

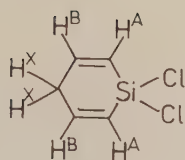
b) Unter gleichen Bedingungen wird Cyclohexan (200 mg) bei einmaligem Durchgang zu 20 % zu Benzol dehydriert. Nach mehrfachem Hin- und Herkondensieren ist der Umsatz fast 100 %.

40°C erwärmt (so daß sie noch nicht siedete). Nach 4 bis 6 Stunden war die Substanz restlos überkondensiert. An den Innenwänden der Apparatur setzte sich gelbliches Polymeres ab, die flüchtigen Reaktionsprodukte in der Kühlfalle enthielten im wesentlichen Essigsäure. Als eines der Nebenprodukte (max. 5 % der flüchtigen Anteile) konnte durch GC-MS Toluol (40) identifiziert werden. Das Reaktionsgemisch war extrem hydrolyseempfindlich und enthielt sich an der Luft schnell dunkel färbende Substanzen, die bei längerem Stehenlassen schwarz ausflockten und nicht näher identifiziert werden konnten. Das gelbe Polymere war nicht löslich, es konnte daher nicht unzersetzt untersucht werden.

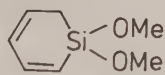
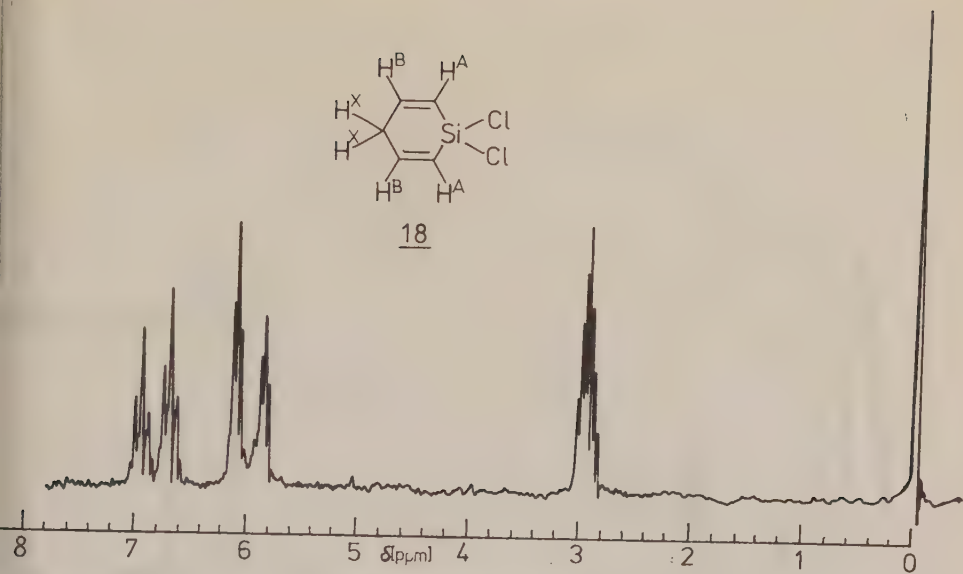
E SPEKTREN

I NMR

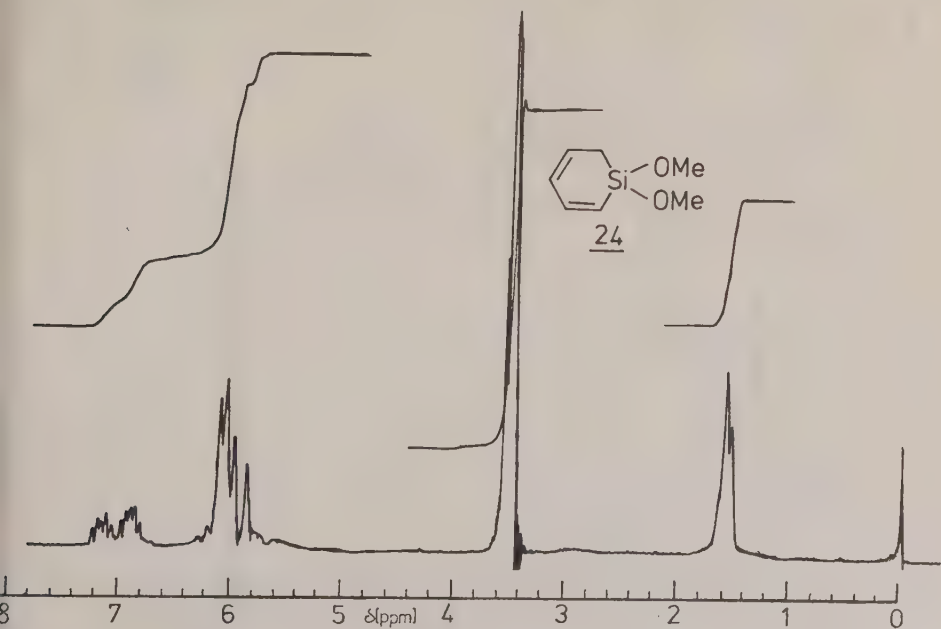


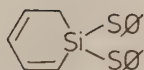


18

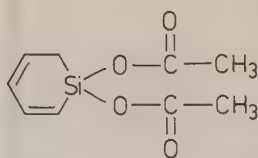
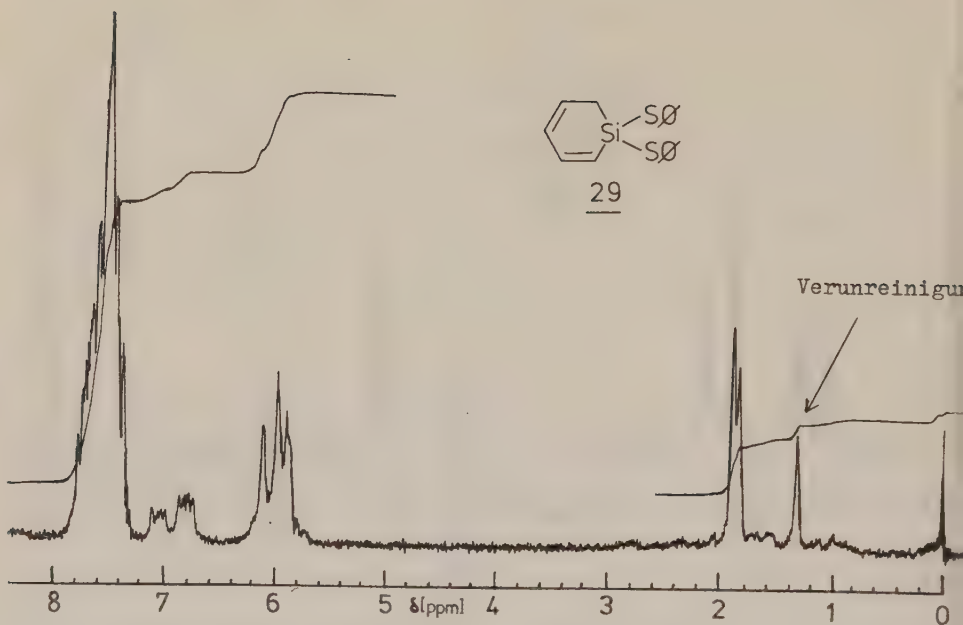


24

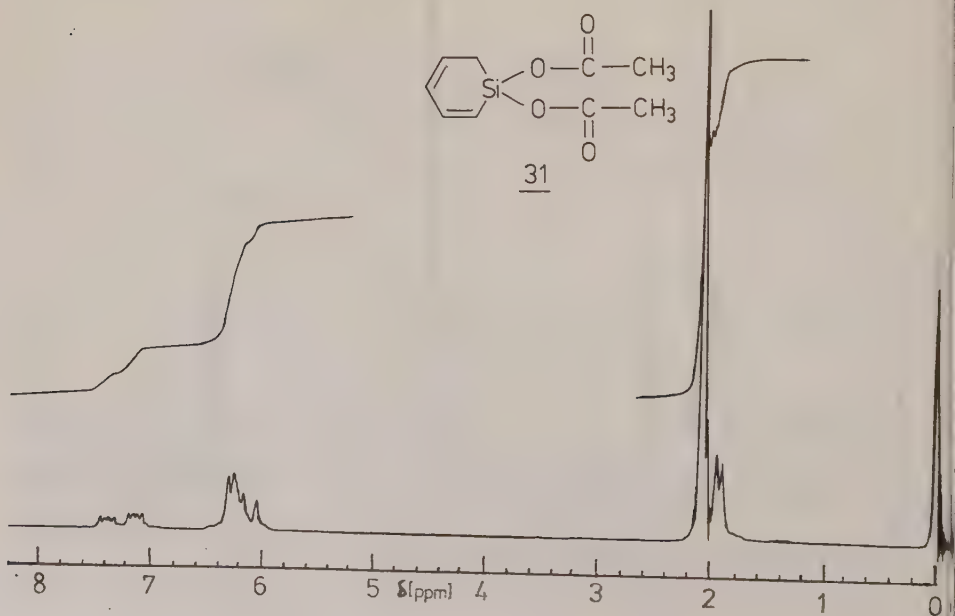




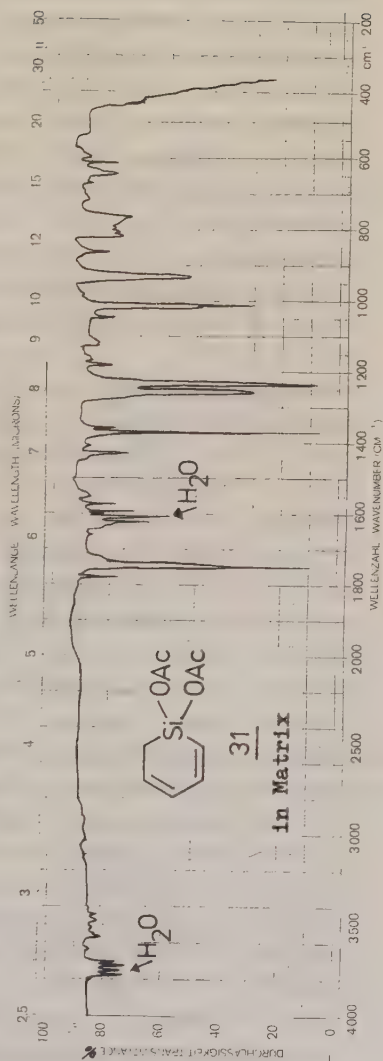
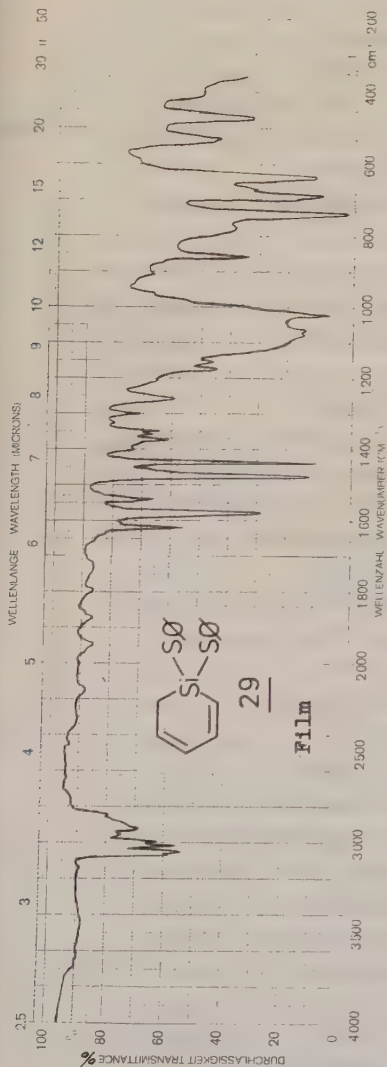
29



31



II IR



F LITERATURVERZEICHNIS

- 1 HENDRICKSON, J.B.; CRAM, D.J.; HAMMOND, G.S.:
"Organic Chemistry", S. 1176; 3. Aufl.;
McGraw-Hill, New York, 1970.
- 2 DASENT, W.E.: "Nonexistent Compounds",
Marcel Dekker, New York, N. Y., 1965.
- 3 PITZER, K.S.; J. Amer. Chem. Soc. 70, 2140 (1948).
- 4 MULLIKEN, R.S.; J. Amer. Chem. Soc. 72, 4493 (1950); 77, 884 (1955).
- 5 JUTZI, P.; Angew. Chem. 87, 269 (1975).
- 6 a) HUHEEY, J.E.: "Inorganic Chemistry", Harper-Row,
New York, 1972, S. 617.
b) Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 2
Pergamon-Press, London, 1973, S. 795, 935.
- 7 a) ATTRIDGE, C.J., Organometal. Chem. Rev. A
5, 323 (1970),
b) SEYFERTH, D.: "Organometallic Chemistry
Reviews: Organosilicon Reviews", Elsevier, Amsterdam, 1976.
- 8 CURTIS, M.D.; J. Organometal. Chem. 60, 63 (1973),
3rd Int. Organosilicon Symp., Madison, Wisconsin, 1972.
- 9 STRAUSS, O.P.; GAMMIE, L.; THEODORAKOPOULOS, G.; et alii;
J. Amer. Chem. Soc. 98, 1622 (1975).
- 10 BLUSTIN, P.H.; J. Organometal. Chem. 105, 161 (1976).
- 11 AHLRICHS, R.; HEINZMANN, R.;
J. Amer. Chem. Soc. 99, 7452 (1977).
- 12 a) GUSEL'NIKOV, L.E.; NAMETKIN, N.S.; VDOVIN, V.M.;
Accounts Chem. Res. 8 (1975) 18;
b) Russian Chem. Rev. 43 (1974), 7, 620.
- 13 Mitteilungen auf dem 5. Internationalen Symposium
für Silicium-organische Chemie, Karlsruhe, 1978.
- 14 a) CHAPMAN, O.L.; CHANG, C.-C.; KOLC, J.; JUNG, M.E.;
LOWE, J.A.; BARTON, T.J.; TUMEY, M.L.;
J. Amer. Chem. Soc. 98, 7844 (1976);
b) CHEDEKEL, M.R.; SKOGLUND, M.; KREEGER, R.L.; SHECHTER, H.;
ibid, 98, 7848 (1976).
- 15 ASHE III, A.J.; J. Amer. Chem. Soc. 93, 6690 (1971).
- 16 a) DEWAR, M.J.S.; LO, D.H.; RAMSDEN, Ch.A.;
J. Amer. Chem. Soc. 97, 1311 (1975).

- 16 b) DEWAR, M.J.S.; Pure Appl. Chem. 1975, 44, 767.
- 17 a) GASPAR, P.P.; CONLIN, R.T.;
J. Amer. Chem. Soc. 98, 3715 (1976);
- b) SAKURAI, H.; KAMIYAMA, Y.; NAKADAIRA, Y.;
J. Amer. Chem. Soc. 99, 3879 (1977).
- c) SEYFERTH, D.; DUNCAN, D.P.; VICK, St.V.;
J. Organometal. Chem. 125, C5 (1977).
- 18 Übersicht: SEYFERTH, D.; vgl. Zit. 7b, S. 131-180.
- 19 CHERNYSHEV, E.A.; et alii;
Zh. Obshch. Khim 44, 226 (1974) russ;
44, 221 (1974) engl.
- 20 BIRKOFER, L.; HADDAD, H.; Chem. Ber. 110, 3311 (1977).
- 21 JUTZI, P.; J. Organometal. Chem. 22, 297 (1970).
- 22 JUTZI, P.; KARL, A.; Privatmitteilung, 1978.
- 23 a) BENKESER, R.A.; GROSSMAN, R.F.; STANTON, G.M.;
J. Amer. Chem. Soc. 83, 3716, 5029 (1961);
- b) ibid 84, 4723 und 4727 (1962).
- 24 WEST, R.; J. Amer. Chem. Soc. 76, 6012 (1954).
- 25 EABORN, C.; "Organosilicon Compounds" S. 113, S. 121,
Zit. 110, 110a, Butterworth, London, 1960.
- 26 BENKESER, R.A.; CUNICO, R.F.;
J. Organometal. Chem. 4, 284 (1965).
- 27 MÄRKL, G.; MERZ, P.L.; Tetrahedron Lett. 1971, 17, 1303.
- 28 HWANG, R.-J.; COULIN, R.T.; GASPAR, P.P.;
J. Organometal. Chem. 94, C 38 (1975).
- 29 Übersicht:
MAIER, G.; Angew. Chem. 86, 491 (1974).
- 30 a) Übersicht:
HALLAM, H.E.; Annu. Rep. Progr. Chem. 67, 117 (1970);
Phys. Blätter 28, 555 (1972); "Vibrational Spectroscopy
of Trapped Species", Wiley, London, 1973.
- b) MEYER, B.; "Low Temperature Spectroscopy",
American Elsevier, New York, 1971.
- 31 BAUMGÄRTNER, R.O.W.; Diplomarbeit, Marburg, 1976.
- 32 SAKURAI, H.; NAKADAIRA, Y.; KANOUCHI, S.;
J. Amer. Chem. Soc. 96, 5621 (1974).
- 33 Übersicht:
SEYFERTH, D.; vgl. Zit 7b; S. 180-203.

- 34 CHERNYSHEV, E.A.; et al.;
Chem. Abstr. 77, 152 265 b (1972);
Dokl. Akad. Nauk SSSR 205, 868 (1972) (russ.),
205, 642 (1972) (engl.).
- 35 ATKINS, P.W.; "Quanta - a handbook of concepts",
Clarendon, Oxford, 1974.
- 36 LECHTKEN, P.; BRESLOW, R.; SCHMIDT, A.H.; TURRO, J.;
J. Amer. Chem. Soc. 95, 3025 (1973).
- 37 a) HEHRE, W.J.; STEWART, R.F.; POPLE, J.A.;
J. Chem. Phys. 51, 2657 (1969);
b) HEHRE, W.J.; DITCHFIELD, R.; STEWART, R.F.; POPLE, J.A.;
ibid, 52, 2769 (1970);
c) ibid, 54, 724 (1971).
- 38 In Zusammenarbeit mit SCHLEYER, P. von R.; Inst. f.
Org. Chemie., Erlangen, und REETZ, M.T.; Inst. f. Org.
Chemie, Bonn.
- 39 SCHLEGEL, H.B.; COLEMAN, B.; JONES, Jr., M.;
J. Amer. Chem. Soc. 100, 6499 (1978).
- 40 COLEMAN, B.; JONES, Jr., M.;
J. Organometal. Chem., im Druck.
- 41 BARTON, T.J.; BANASIAK, D.S.;
J. Organometal. Chem. 157, 255 (1978).
- 42 BERDICK, T.E.; LEVIN, R.H.; WOLF, A.D.; JONES, Jr., M.;
J. Amer. Chem. Soc. 95, 5087 (1973).
- 43 THIEL, W.; Privatmitteilung.
- 44 CARDILLO, M.J.; BAUER, S.H.;
J. Amer. Chem. Soc. 92, 2399 (1970).
- 45 RICHARDS, W.G.; WALKER, T.E.H.; HINKLEY, R.K.;
"A Bibliography of ab initio Wave Functions", Oxford, 1974.
- 46 Übersichten:
ATWELL, W.H.; WEYENBERG, D.R.;
Intra-Science Chem. Rept., Vol. 7, No. 4, 139 (1973);
SEYFERTH, D.; "Organometallic Chemistry Reviews",
5, 181, Elsevier, Amsterdam, 1977.
- 47 SEYFERTH, D.; ANNARELLI, D.C.;
J. Amer. Chem. Soc. 97, 2273 (1975).
- 48 CHILDS, M.E.; WEBER, P.; Tetrahedron Lett. 1974, 46, 4033.

- 49 JUTZI, P.; BAUMGÄRTNER, J.; SCHRAUT, W.;
J. Organometal. Chem. 132, 333 (1977).
- 50 a) Autoren-Kollektiv, "ORGANIKUM", VEB Deutscher Verlag
der Wissenschaften, Berlin, 1971, 10. Aufl., S. 189.
b) BRUNET, J.-C.; VERMEERSCH, G.; LESENNE, Ch.;
Bull. Soc. Chim. Fr. 1975, 319.
- 51 HORNER, L.; WINKELMANN, E.H.; Angew. Chem. 71, 349 (1959).
52 PFRIEM, S.; Privatmitteilung, 1976.
53 EABORN, C.; vgl. Zit. 25.
54 JUTZI, P.; LANGER, P.; J. Organometal. Chem. 132, 45 (1977).
55 WANNAGAT, U.; NIEDERPÜM, H.; Chem. Ber. 94, 1540 (1961).
56 WIBERG, E.; AMBERGER, E.; "Hydrides of the Elements of
Main Groups I-IV", Elsevier, Amsterdam, 1971.
57 FRITZ, G.; MATERN, E.; Z. anorg. allg. Chem. 426, 28 (1976).
58 EBSWORTH, E.A.; J. chem. Soc. 1958, 2150.
59 BARTON, M.T.; BANASIAK, D.S.;
J. Amer. Chem. Soc. 99, 5199 (1977).
- 60 a) JUTZI, P.; J. Organometal. Chem. 16, P71 (1969).
b) MOURIK, G.L. van; BICKELHAUPT, F.;
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 88, 868 (1969).
61 FINK, W.; Helv. Chim. Acta 58, 1205 (1975).
62 BOCHKAREV, V.M.; CHERNYSHEV, E.A.; et alii.;
Zh. Obshch. Khim. 43, 2703 (1973);
Chem. Abstr. 80, 107544 (1974).
- 63 Übersicht:
DOUGHERTY, R.C.; Fortschr. chem. Forschung 45, 93 (1974).
64 EABORN, C.; vgl. Zit 25; S. 492.
65 Übersicht:
OEDINGER, H.; EITER, K.; MÖLLER, F.; Synthesis 1972, 591.
66 ASHE III, A.J.; J. Amer. Chem. Soc. 93, 6690 (1971).
67 FIESER, L.F.; FIESER, M.; "Reagents for Organic Synthesis",
1-6, Wiley-Interscience, New York, 1967 bis 1977.
68 JACKMAN, L.M.; "Advances in Organic Chemistry"
Vol. 2, 329 (1960).
69 ORGANIKUM, vgl. Zit. 50a, S. 407.
70 HENDRICKSON, J.B.; CRAM, D.J.; HAMMOND, G.S.;
vgl. Zit. 1, S. 595.

- 71 a) JUTZI, P., vgl. Zit. 5, S. 275.
b) HEILBRONNER, E.; ASHE III, A.J.;
J. Amer. Chem. Soc. 95, 928 (1973).
- 72 SWEIGART, D.T.; TURNER, D.W.;
J. Amer. Chem. Soc. 94, 5592 (1974).
- 73 a) Zur Technik vgl.: REISENAUER, H.P.;
Dissertation, Marburg, 1977, und weitere Zit. dort.
b) vgl. auch: Zit. 30.
- 74 BARTON, T.J.; BURN, G.T.;
J. Amer. Chem. Soc. 100, 5246 (1978).
- 75 ORGANIKUM, vgl. Zit. 50a, S. 716.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren
und Dozenten

Aurich, Bäßler, Berger, Berndt, Bock, Cherdron, Dehnicke,
Dimroth, Ebert, Fischer, Försterling, Follmann, Fröhlich,
Hallam, Hensel, Hoffmann, Kindl, Klamberg, Kleine, Kuhn,
Luck, Maier, Meyer, Möbius, Perst, Pfeil, Reetz, Reichardt,
Ruland, Schmidt, Schreiber, Schweig, Stork, Stuke, Wöber.

LEBENS LAUF

Richard Otto Wilhelm Baumgärtner, geb. am 18. September 1949
in Kiel.

Eltern:	Oberstudiendirektor Dr. Herbert Baumgärtner und Martha, geb. Waldow.
1956-1958	2 Jahre Gundsulbesuch in Kiel.
1958-1960	2 Jahre Grundschulbesuch in Glückstadt.
1960-1962	Besuch des Detlefsen-Gymnasiums in Glückstadt/Elbe.
1963-1966	Besuch der Deutschen Höheren Privatschule (DHPS) in Windhoek/Südwesafrika.
1967-1968	Besuch des Realgymnasiums "Martin-Luther- Schule" in Marburg/Lahn.
20. 6. 1968	Abitur an dieser Schule.
1. 10. 1968-	Wehrdienst als Panzeraufklärer in
31. 3. 1970	Hessisch-Lichtenau.
Aug./Sep.1971	Wehrübung in Munster, danach Beförderung zum Leutnant d. R..
15. 4. 1970	Immatrikulation an der Philipps-Universität Marburg im Fach Chemie.
13.10. 1972	Vordiplom in Marburg
20.12. 1974	mündl. Diplom in Marburg
März 1975 -	Diplomarbeit unter Anleitung von
März 1976	Herrn Prof. Dr. G. Maier
31. 3. 1976	Diplom in Marburg
April 1976	Beginn der Doktorarbeit unter Anleitung von Professor Maier
1976-1978	Während meiner Promotion war ich Stipendiat der Studienstiftung des Deutschen Volkes, die mir auch einen mehrwöchigen Sprachkurs in England ermöglichte.
Seit 1977	Wissenschaftliche Hilfskraft an dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

